

Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein

in alternativen Lösemitteln
unter Druck und hohen Temperaturen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Vanessa Lehr

aus Frankfurt am Main

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Tag der Einreichung:	18. September 2008
Tag der mündlichen Prüfung:	10. November 2008

**Darmstadt 2008
D17**



Für meine Eltern



Offensichtlich geht man davon aus, dass alle notwendigen chemischen Methoden grundlegend bekannt sind und dass sie ohne Probleme auf Biomasse angewandt werden können.
Dies ist ein Irrtum.

Jürgen O. Metzger

Danksagung

Die Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. April 2005 bis 17. September 2008 am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für das Ermöglichen dieser interessanten Arbeit und die ausgezeichnete Betreuung.

Herrn Dipl.-Ing. Michael Sarlea für die gute Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft und für die zahlreichen Versuche, mir andere Perspektiven aufzuzeigen.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner für die Hilfe bei der kinetischen Modellierung mit *Presto Kinetics*[®].

Herrn Dipl.-Ing. Ali Eghbal und Herrn Dipl.-Ing. Raphael Brand für die leider kurze aber sehr gute Zusammenarbeit im Labor und für die Unterstützung des „Wassermanagements“ am Ende meiner Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. Michael Sarlea, Herrn Dr.-Ing. Dirk Klingler, Herrn Dipl.-Ing. Manuel Hamburger und Frau Dipl.-Ing. Sabine Kohl für die Durchsicht der Arbeit und die Korrekturvorschläge.

Allen Hauptvertiefungspraktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Schließlich Manuel Hamburger nicht nur für die Hilfe bei der kinetischen Modellierung mit *Presto Kinetics*[®] und der Auswertung der NMR-Daten, sondern vielmehr für die wertvolle Unterstützung während dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern des AK Vogel für ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Ferner den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

V. S. Lehr, S. M. L. Kutschera, H. Vogel

Überkritische Fluide zur stofflichen Verwertung von Biomasse

Chemie Ingenieur Technik 78(9), 2006, 1189-1190.

V. S. Lehr, S. M. L. Kutschera, H. Vogel

Überkritische Fluide zur stofflichen Verwertung von Biomasse

GVC / DECHEMA Jahrestagung, 26.-28. September 2006, Wiesbaden

V. Lehr, S. Kutschera, H. Vogel

Dehydration of several biomass-derived compounds in sub- and supercritical media

Green Solvents for processes, 8.-11. Oktober 2006, Friedrichshafen

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. LITERATUR	9
2.1. ÜBERKRITISCHE FLUIDE I: EIGENSCHAFTEN AM BEISPIEL VERBREITETER ÜBERKRITISCHER FLUIDE: CO ₂ UND WASSER	11
2.1.1. Dichte, Ionenprodukt und Dielektrizitätskonstante von nah- und überkritischem Wasser	13
2.1.2. Wasserstoffbrückenbindungen in nah- und überkritischem Wasser	17
2.1.3. Verhalten von Säuren und Salzen in nah- und überkritischem Wasser	18
2.1.4. Einflüsse der Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser auf Reaktionen	20
2.2. „(NEUE) ÜBERKRITISCHE FLUIDE“ II: ALTERNATIVE LÖSEMittel UNTER HOHEM DRUCK UND HOHER TEMPERATUR	22
2.2.1. Methanol	23
2.2.2. Aceton	27
2.2.3. Essigsäure	28
2.3. PHYSIKALISCHE EINFLÜSSE AUF CHEMISCHE REAKTIONEN	30
2.4. PHASENDIAGRAMME BINÄRER GEMISCHE	33
2.5. AUSGEWÄHLTE KATALYSIERTE UMWANDLUNGEN DES GLYCEROLS ZU TECHNISCH WICHTIGEN ZWISCHENPRODUKTEN	36
2.5.1. Dehydratisierung des Glycerols	39
2.5.1.1. Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischen Medien	39
2.5.1.2. Theoretische Studien zur Dehydratisierung von Glycerol in der Gasphase	46
2.5.1.3. Dehydratisierung von Glycerol an Heterogenkatalysatoren	49
2.5.1.4. Zusammenfassung und Mechanismusvorschlag für die Glyceroldehydratisierung	53
2.5.2. Reaktionen des Glycerols in Methanol, Aceton und Essigsäure	56
2.6. ACROLEIN	58
2.6.1. Herstellung und Verwendung von Acrolein	58
2.6.2. Reaktionen des Acroleins	60
3. AUFGABENSTELLUNG: DEHYDRATISIERUNG VON GLYCEROL IN ALTERNATIVEN HEIßEN HOCHDRUCKMEDIEN	64
4. EXPERIMENTELLES	67
4.1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND KONTINUIERLICHE HOCHDRUCKANLAGEN	67
4.1.1. Ansetzen der Reaktionslösungen	67
4.1.2. Versuche in kontinuierlichen Hochdruckanlagen	68
4.1.3. Reaktorwahl, Konstruktion und Dimensionierung	71
4.1.4. Reaktoren: Materialien und Korrosion	74
4.2. ANALYTIK DER PROBEN	78

4.2.1. Analytiksysteme	79
------------------------	----

5. <u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	83
--	-----------

5.1. ALLGEMEINES	83
-------------------------	-----------

5.1. DEHYDRATISIERUNG VON GLYCEROL IN WASSER	84
---	-----------

5.1.1. Temperatureinfluss (CSTR)	87
----------------------------------	----

5.1.2. Einfluss des Katalysators (CSTR)	89
---	----

5.1.3. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Acrolein in Wasser	93
--	----

5.2. DEHYDRATISIERUNG VON GLYCEROL IN METHANOL-WASSERGEMISCHEN	95
---	-----------

5.2.1. Versuche im Edelstahl Rohrreaktor	99
--	----

5.2.2. Einfluss des Lösemittels Methanol (CSTR)	103
---	-----

5.2.3. Temperatureinfluss (CSTR)	105
----------------------------------	-----

5.2.4. Einfluss des Katalysators (CSTR)	107
---	-----

5.2.5. Einfluss der Glycerolkonzentration	108
---	-----

5.2.6. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Acrolein in Wasser-Methanol	109
---	-----

5.2.7. Vergleichende Versuche Methanol / Wasser (CSTR)	110
--	-----

5.3. DEHYDRATISIERUNG VON GLYCEROL IN ACETON-WASSERGEMISCHEN	111
---	------------

5.3.1. Versuche im Edelstahl Rohrreaktor	115
--	-----

5.3.2. Einfluss des Lösemittels Aceton (CSTR)	116
---	-----

5.3.3. Temperatureinfluss (CSTR)	117
----------------------------------	-----

5.4. DEHYDRATISIERUNG VON GLYCEROL IN ESSIGSÄURE-WASSERGEMISCHEN	119
---	------------

5.4.1. Versuche im <i>Hastelloy</i> [®] Rohrreaktor	123
--	-----

5.4.2. Einfluss des Lösemittels Essigsäure (CSTR)	127
---	-----

5.4.3. Temperatureinfluss (CSTR)	129
----------------------------------	-----

5.4.4. Einfluss des Katalysators (CSTR)	130
---	-----

5.4.5. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Triacetin in Wasser-Essigsäure	131
--	-----

5.5. SÄUREABBAU UND EINFLUSS DES REAKTORMATERIALS	133
--	------------

5.5.1. Abbau der Schwefelsäure	133
--------------------------------	-----

5.5.2. Einfluss des Reaktormaterials	137
--------------------------------------	-----

5.6. DISKUSSION: VERGLEICH DER LÖSEMittel	139
--	------------

5.6.1. Ausbeute und Selektivität	139
----------------------------------	-----

5.6.2. <i>SU</i> -Diagramme	141
-----------------------------	-----

5.6.3. Reaktionsnetze	145
-----------------------	-----

5.6.4. Anwendungsvergleich	146
----------------------------	-----

6. <u>REAKTIONSTECHNIK UND MODELLIERUNG</u>	148
--	------------

6.1. REAKTIONSTECHNIK	148
------------------------------	------------

6.1.1. Theoretische Grundlagen: Verweilzeitverhalten	149
--	-----

6.1.2. Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Rührkesselreaktors	154
---	-----

6.2. MODELLBILDUNG UND KINETISCHE SIMULATION (CSTR)	158
--	------------

6.1.1. Grundlagen der Simulation	158
----------------------------------	-----

6.1.2.	Modellbildung und Vorgehen	162
6.1.3.	Reaktionsmodell 1: ohne Hydroxypropionaldehyd	165
6.1.3.1.	<i>Ergebnisse mit Simulationsmethode 1</i>	167
6.1.3.2.	<i>Ergebnisse mit Simulationsmethode 2</i>	171
6.1.3.3.	<i>Vergleich der Simulationsmethoden</i>	173
6.1.4.	Reaktionsmodell 2: mit Hydroxypropionaldehyd	174
6.1.5.	Vergleich der Reaktionsmodelle	176
7.	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	179
8.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	184
9.	<u>ANHANG</u>	194

1. Einleitung

Im Fokus der Forschung der heutigen Zeit und zukünftiger Generationen stehen die Erhaltung und das Management von Ressourcen. Angesichts der zunehmend knapperen Reserven an fossilen Rohstoffen sollte das Potenzial, welches in nachwachsenden Rohstoffen steckt, in Zukunft effizienter genutzt werden. Für einen Wechsel der Rohstoffbasis Öl zu nachwachsenden Rohstoffen ist es unabdingbar, neue Prozesse zu entwickeln und bestehende Verfahren für petrochemische Produkte zu modifizieren.

In Deutschland soll der Anteil einer auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Chemie bis 2030 auf 25 % gesteigert werden, wobei die USA diese Steigerung bereits bis 2025 erreichen wollen [Hir-2007, Tha-2000]. Die Natur stellt dafür pro Jahr etwa 170 Milliarden t Biomasse in Form von Holz, Getreide, Nutz- und Nutzpflanzen zur Verfügung von denen bislang nur 3 - 4 % genutzt werden [Cor-2007]. Im Kraftstoffbereich soll der Anteil der Biokraftstoffe in der EU 2020 bei 20 % liegen, in den USA soll dieses Ziel bis 2030 umgesetzt werden (vgl. Abbildung 1-1).

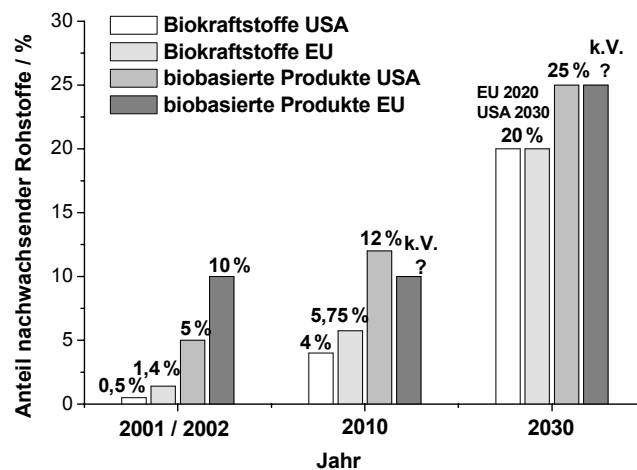


Abbildung 1-1: Zielsetzung der EU und der USA für den Anteil nachwachsender Rohstoffe im Bereich Biokraftstoffe und biobasierte Produkte; (k.V.: keine Verpflichtung in der EU sondern nationale Initiativen) [Hir-2007 aus Current situation and future prospects of EU industry using renewable raw materials, Brussels 2002 und Vision for Bioenergy & Biobased products in the United States, Washington D.C. 2002].

Ein wichtiger Ansatzpunkt um erneuerbare Biomasseressourcen effektiver als Energie- und Rohstoffquelle zu nutzen stellt die Entwicklung einer biobasierten Wertschöpfungskette analog dem etablierten Erdölstammbaum dar.

Den Schlüssel dazu sollen Bioraffinerien liefern, in denen verschiedene chemische, biotechnologische und thermochemische Konversionsverfahren so kombiniert werden, dass die Biomasse möglichst vollständig nutzbar wird. In einer Bioraffinerie könnten in Anlehnung an die petrochemische Raffinerie Grund- und Zwischenprodukte, welche derzeit aus fossilen Ressourcen hergestellt werden, über andere Wege (Stoffumwandlungen) aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich gemacht werden.

Gegenwärtig liegt der Anteil der auf Biomasse basierenden Ausgangsstoffe für die chemische Industrie bei nur 10 % gegenüber 90 % aus fossilen Ausgangsstoffen. Den größten Anteil davon nehmen mit $800\,000\text{ t a}^{-1}$ die pflanzlichen Öle ein. Nur wenige organische Verbindungen werden bereits heute erfolgreich und wirtschaftlich konkurrenzfähig im technischen Maßstab aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Dazu gehören z. B. die biotechnologische Herstellung von Ethanol ($\geq 20\,000\,000\text{ t a}^{-1}$), Zitronensäure ($750\,000\text{ t a}^{-1}$), Polymilchsäure ($140\,000\text{ t a}^{-1}$), einigen Aminosäuren (mehrere $100\,000\text{ t a}^{-1}$) und Vitamine wie B2 und B12 (mehrere 1000 t a^{-1}) [Hir-2007].

Anwendungen für die Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen liegen in der Kraftstoffindustrie (Additive), in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie als biologisch abbaubare Tenside, im Bereich der Kunststoffe auf Zucker oder Stärkebasis sowie Ölprodukte (Schmierstoffe) aus natürlichen Ölen und Fetten.

Das Beispiel Biodiesel zeigt, wie sich die energetische Nutzung eines auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Produktes mit der stofflichen Nutzung des als Koppelprodukt anfallenden Glycerols verbinden lässt. Den ersten Biodieselnachfrage- und Investitionsboom löste 2000 die ökologische Steuerreform aus. Seit diesen Anfängen stellen Klimaschutz, Versorgungssicherheit und die Entwicklung des ländlichen Raumes Motivationsfaktoren dar, die den Einsatz von Biokraftstoffen vorantreiben. Während 2000 $265\,000\text{ t a}^{-1}$ Biodiesel produziert wurden, hat sich die Produktion bis 2006 bereits verzehnfacht und bis Ende 2007 stieg die Produktionskapazität in Deutschland auf 3 - 4 Mio. t a^{-1} [UFOP-2007]. Deutschland ist dabei führend in der Anlagenentwicklung und in der Produktion von Biodiesel.

Abbildung 1-2 verdeutlicht den starken Anstieg der Produktionskapazitäten und des Biodiesellabsatzes in Deutschland in den letzten Jahren.

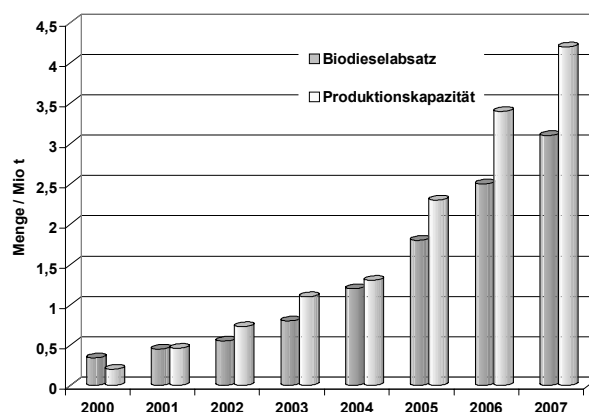
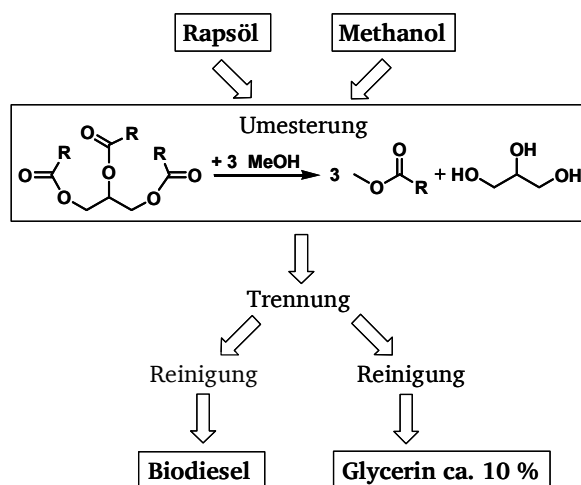


Abbildung 1-2: Biodieselproduktion und Absatz in Deutschland von 2000 - 2007 [UFOP 2007].

Die Herstellung von Biodiesel erfolgt durch die Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol zu den Methylestern der Ölsäuren (vorwiegend „Raps“methylester) (Schema 2.1-1).



Schema 2.1-1: Umsetzung von Pflanzenölen mit Methanol zur Herstellung von Biodiesel; (R = Ölsäuren wie Stearin-, Öl-, Linol-, Linolensäure...).

Als Koppelprodukt entsteht pro drei Mol Biodiesel ein Mol Glycerol etwa 10 % (g g^{-1}) des entstehenden Biodiesels. Die Gutschrift aus dem Verkauf des Koppelproduktes Glycerol kann den Biodieselpreis um 6 % senken [Haa-2006]. Die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Biodieselherstellung sowie die kostengünstige Bereitstellung macht Glycerol zu einem interessanten Ausgangsprodukt einer biobasierten Wertschöpfungskette. Die bislang stetig steigende Biodieselproduktion führte zu einem größer werdenden Angebot an Glycerol, welches durch die herkömmlichen Marktgefüge der Anwendungen von Glycerol in der

Lebensmittel-, Kosmetik- und Kunststoffindustrie (siehe Abbildung 1-3) nicht mehr aufgefangen wird.

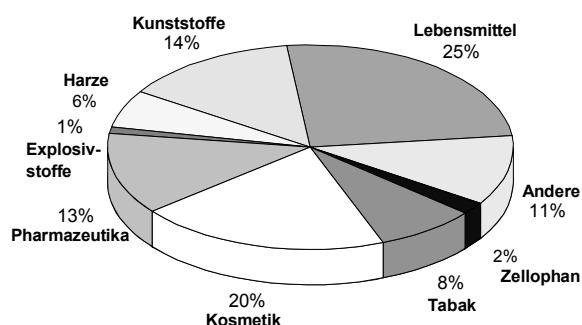


Abbildung 1-3: Anwendungsindustrien von Glycerol [Ull-2007].

Bei einer geschätzten Biodieselproduktion von 12 Mio. t a⁻¹ (EU – 2010) ergäben sich etwa 1,2 Mio. t a⁻¹ zusätzliches Glycerol [Beh-2008], von denen heute etwa 500 000 t a⁻¹ in die herkömmlichen Verbraucherindustrien fließen. Außerdem fällt Glycerol als Nebenprodukt bei der industriellen Umsetzung von Lignocellulose zu Ethanol an. Es wird erwartet, dass dieser Produktionsweg in den USA bis 2020 auf 30·10⁹ L a⁻¹ steigt und damit zu einer der Hauptbiokraftstoffquellen der Zukunft wächst. Als zusätzliche „Glycerolquelle“ für günstig verfügbares Glycerol würde auch hier die gezielte Coproduktion von Ethanol und Glycerol die Rentabilität des Prozesses steigern [Soa-2006]. Bereits in den Jahren 2004 - 2006 ist der Marktpreis des Glycerols um die Hälfte gefallen (2000 - 2003, 1000 - 1300 € t⁻¹, 2004 - 2006, 500 - 700 € t⁻¹) [Beh-2008]. Die beschriebenen zusätzlichen Quellen für Glycerol als Koppel- oder Nebenprodukt bei der Biokraftstoffherstellung werden diesen Preisverfall weiter vorantreiben. Dies bedeutet jedoch auch eine Chance für neue Produkte auf Basis von Glycerol, welches somit auch mengenmäßig die Funktion einer kostengünstigen wichtigen Plattformchemikalie in Bioraffinerien erfüllen könnte. Plattformchemikalien bezeichnen Chemikalien, aus denen sich ein Stammbaum wichtiger Industriechemikalien ableiten lässt.

Abgesehen von wirtschaftlichen Aspekten stellt Glycerol auf Grund seiner chemischen Struktur eine interessante und vielseitige Ausgangssubstanz dar. Glycerol als dreiwertiger Alkohol kann durch gezielte Funktionalisierung (z. B. Oxidation, Hydrierung) bzw. Teildefunktionalisierung (Dehydratisierung) für die Herstellung hochwertiger Feinchemikalien dienen.

Neben der thermischen Verwertung durch Verbrennung und der Erzeugung von Synthesegas aus Glycerol sind folgende Glycerolderivate in den letzten Jahren erforscht worden (vgl. Kapitel 2.5):

- Glycerolcarbonat als Lösemittel,
- Glycerol-*tert*-butylether als Kraftstoffadditiv,
- Glycerolacetale als Lösemittel,
- Polyglycerole und 1,2- und 1,3-Propandiol als Polymerbausteine,
- 3-Hydroxypropionsäure (und andere Oxidationsprodukte des Glycerols) und
- Acrolein als technisch wichtige Zwischenprodukte.

Erschwert wird die Kalkulation für die Glycerol-produzierende Industrie und die damit einhergehende Folgechemie durch Preisunsicherheiten, die durch temporäre Verknappung von Rohölen und durch politische Rahmenbedingungen verursacht werden. Dennoch löste die steigende Biodieselproduktion in den letzten drei Jahren einen Forschungsboom auf dem Gebiet der Folgeprodukte von Glycerol aus. Zahlreiche Zusammenstellungen über die katalytischen Umwandlungsverfahren des Glycerols in kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln dokumentieren dies [Beh-2008, Cor-2007, Pag-2007, Whi-2007, Zho-2008].

Das Beispiel Glycerol hat gezeigt, dass die für die Nutzung von Biomasse erforderlichen Technologien und Prozesse fehlen, und die Entwicklung dieser Möglichkeiten bereits heutzutage der Marktentwicklung hinterherhinkt.

Kernpunkte heutiger und insbesondere künftiger Prozessentwicklung ist die Steigerung der Effizienz eines Prozesses, um eine möglichst effektive Ressourcennutzung unter dem Aspekt der geringst möglichen Umweltbelastung zu gewährleisten. Dies erfordert das Einbeziehen von ökonomischen, ökologischen und sozialen Gesichtspunkten. Eine wichtige Aufgabe in der frühen Prozessentwicklung stellt die Auswahl eines geeigneten Lösemittels dar. Die Suche nach dem geeigneten Lösemittel kann sich als schwierig erweisen, da es eine Optimierung erfordert, die Gesichtspunkte wie Löslichkeitsverhalten, Selektivität einer Reaktion, chemische Inertheit, Kosten sowie Sicherheitsaspekte und allgemein die Handhabung des Lösemittels enthält. Gesucht werden Lösemittel, die die Anforderungen erfüllen und gleichzeitig die

negativen Auswirkungen und Risiken für Gesundheit, Umwelt und Sicherheit minimieren. Neben der Entwicklung von lösemittelfreien Prozessen sowie einer effektiven Wiedergewinnung der Lösemittel ergibt sich ein großer Forschungsbedarf auf dem Gebiet der alternativen Lösemittel, um auch deren Potential auszuschöpfen. Zu den alternativen Lösemitteln oder auch „green solvents“ zählen ionische Flüssigkeiten, Biosolvents und überkritische Fluide. Die Vorteile dieser „green solvents“ liegen in der geringeren Toxizität für Menschen, der geringeren Umweltbelastung, einer guten Recyclingfähigkeit, Vorteile in der Prozessführung, sowie im Falle der Biosolvents einer nachhaltigen Produktion aus nachwachsenden Rohstoffen.

Eine Bewertung von Prozessen und der verwendeten Chemikalien hinsichtlich ihrer Gefahren und Auswirkungen auf Umwelt und den Menschen kann mittels Methoden wie EHS (environmental, health & safety method) und LCA (life-cycle assessment method) und andere erfolgen. Dabei handelt es sich um Quantifizierungsmethoden, die eine Abschätzung des Gefahrenpotentials sowie des Einflusses eines Lösungsmittels auf Umwelt, Mensch und Sicherheit und die Effektivität der Ressourcennutzung teils im gesamten Lebenszyklus einer produzierten Chemikalie ermöglichen.

Hungerbühler bewertete in einer Studie mehrere weit verbreitete Lösemittel mittels der bereits erwähnten Verfahren (LCA und EHS) (Abbildung 1-4). Durch Kombination der beiden Methoden ergab sich, dass Lösemittel wie Methanol, Ethanol oder Alkane unter ökologischen Aspekten favorisiert werden sollten.

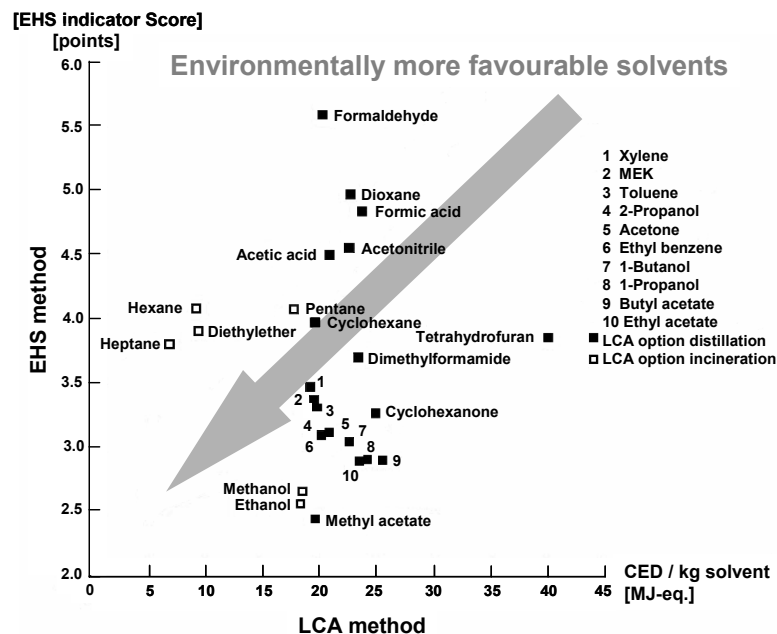


Abbildung 1-4: Graphische Ergebnisse der Positionierung der nach der *EHS* (environmental health and safety) und *LCS* (life-cycle assessment) Methode bewerteten Lösemittel [aus Hun-2007 modifiziert], Bewertung entweder mit Destillation oder Verbrennung der Lösemittel, je nach dem, was die besseren Ergebnisse lieferte (LCA Methode).

Die Studie zeigte ebenfalls, dass Alkohol-Wassermischungen gegenüber den reinen Alkoholen als Lösemittel bevorzugt werden sollten [Hun-2007].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Dehydratisierung des bei der Biodieselherstellung als Koppelprodukt anfallenden Glycerols zu Acrolein, einem wichtigen Zwischenprodukt der chemischen Industrie, in alternativen Lösemitteln unter hohem Druck und hoher Temperatur untersucht. Darunter werden im Folgenden einfache, leicht verfügbare, biologisch abbaubare organische Lösemittel sowie deren Mischungen mit Wasser verstanden. Zum Einsatz kamen in dieser Arbeit Methanol-, Aceton- und Essigsäure-Wassermischungen als alternative umweltfreundliche Reaktionsmedien.

Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen auf dem Einfluss der Lösemittelgemische auf das Reaktionsnetz der Glyceroldehydratisierung, auf den Vorteilen, die sich in der Reaktionsführung ergeben sowie auf der Optimierung der Reaktionsparameter hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute an Acrolein.

Dehydratisierungen sind für die Veredelung von Polyolen wie Glycerol deshalb interessant, weil sie die Überfunktionalisierung herabsetzen; nah- und überkritisches Wasser hat sich

dafür als geeignetes Reaktionsmedium erwiesen. Die Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischem Wasser mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren wird begleitet von der Bildung schwerlöslicher Nebenprodukte, die die kontinuierliche Reaktionsführung im Labormaßstab erschwert. Ebenso stellt die schnelle Abreaktion des Acroleins in nah- und überkritischem Wasser ein Problem in der Ausbeuteoptimierung dar. Durch Einsatz der Lösemittelmischungen sollen diese Probleme in der Reaktionsführung, sowie die Raum-Zeit-Ausbeute des Wunschproduktes Acrolein erhöht werden.

Die Nachteile von überkritischem Wasser als Lösemittel liegen in den hohen kritischen Daten von Wasser und der hohen Korrosivität gegenüber Edelstählen. Dies bedingt erhöhte spezifische Investitionskosten, da auf teurere Materialien für die eingesetzten Reaktoren und Verrohrungen zurückgegriffen werden muss. Die verwendeten alternativen Lösemittel weisen geringere kritische Daten auf und lassen im Falle von Methanol und Aceton auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften ein geringeres Korrosionspotential erwarten.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Dehydratisierung von Glycerol in verschiedenen Lösemittelgemischen mit unterschiedlichen Anteilen der organischen Komponente unter Einfluss katalytischer Mengen Schwefelsäure bzw. Salzen werden präsentiert. Dazu wurden in verschiedenen hochdruckgeeigneten Apparaturen (Strömungsrohr, kontinuierlicher Rührkessel) außer den Reaktionsmedien die relevanten Prozessparameter wie Verweilzeit, Druck und Temperatur variiert und bezüglich des Umsatzes und des Selektivitäts- und Ausbeuteverhaltens optimiert.

2. Literatur

2.1. Überkritische Fluide I: Eigenschaften am Beispiel verbreiteter überkritischer Fluide: CO₂ und Wasser

Einleitend werden grundsätzliche Eigenschaften von nah- und überkritischen Fluiden an einem der am besten untersuchten Beispiele, dem Wasser beschrieben und Anwendungsbeispiele für überkritische Medien vorgestellt.

Der überkritische Zustand

Die Dampfdruckkurve bildet die Trennlinie zwischen gasförmiger und flüssiger Phase. Am „Ende“ dieser Dampfdruckkurve, dem kritischen Punkt (T_K) einer Substanz werden die physikalischen Größen beider Phasen identisch. Die Phasengrenze zwischen ihnen verschwindet. Abbildung 2.1-1 zeigt das Phasendiagramm einer Reinsubstanz.

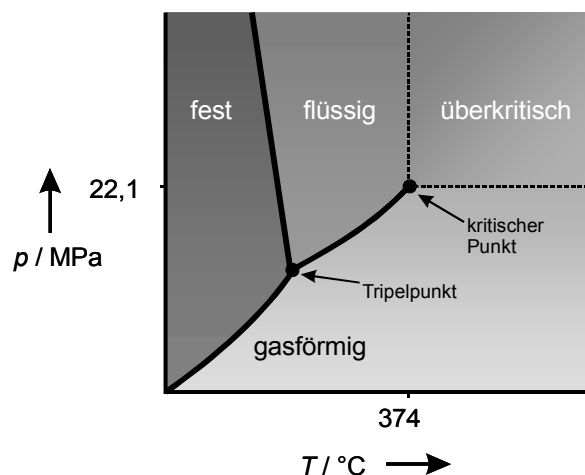


Abbildung 2.1-1: Dreidimensionales Phasendiagramm einer Reinsubstanz.

Oberhalb T_K kann die Dichte des Fluids auf Grund der großen Kompressibilität durch geringe Variation des Druckes und der Temperatur in weiten Bereichen von gasähnlichen bis flüssigkeitsähnlichen Dichten ohne Phasenübergang variiert werden.

Der Aggregatzustand einer Substanz hängt von der kinetischen Energie der einzelnen Moleküle und den intermolekularen Kräften ab. Der gasförmige Zustand zeichnet sich durch hohe kinetische Energie der Teilchen aus, sodass intermolekulare Kräfte überwunden werden. Wird ein Gas komprimiert, so verringert sich der Abstand der Moleküle, die intermolekularen Kräfte können wirken und das Gas verflüssigt sich. Eine Flüssigkeit besitzt ein gewisses

Ordnungsprinzip, welches durch die intermolekularen Kräfte bestimmt wird. Beim Erhitzen erhöht sich die kinetische Energie ihrer Teilchen und der Übergang zum gasförmigen Zustand tritt ein. Oberhalb der kritischen Temperatur (T_K) und des kritischen Druckes (p_K) ist die kinetische Energie unabhängig vom Abstand der Moleküle so groß, dass ein nichtkondensierbares überkritisches Fluid (*SCF* – supercritical fluid) entsteht.

Nahe dem kritischen Punkt herrscht ein Gleichgewicht zwischen einer ständigen Neuformierung einer Molekülordnung und der Dissipation durch hohe kinetische Energie. Die Moleküle zeigen eine große örtliche Fluktuation während jedoch auf mikroskopischer Ebene ein gewisses Ordnungsprinzip ähnlich der flüssigen Phase aufrechterhalten wird. Alle physikalischen Eigenschaften wie die Dichte, Viskosität, Diffusivität und die thermische Konduktivität eines Fluides, sowie die Parameter, die die Lösungsmitelegenschaften beeinflussen (z. B. Dielektrische Konstante, Ionenprodukt, Wasserstoffbrückenbindungen), hängen stark von der lokalen Struktur des Fluides und deren Dynamik ab. Diese lokale Struktur kann sich in der Nähe des kritischen Punktes stark ändern, was mit einer großen Änderung der physikalischen Eigenschaften verbunden ist. Die große isotherme Kompressibilität eines überkritischen Fluides führt zu lokalen Dichteinhomogenitäten und, insbesondere bei Anwesenheit einer gelösten Substanz, zu Cluster-Phänomenen, wie in Abbildung 2.1-2 graphisch illustriert ist.

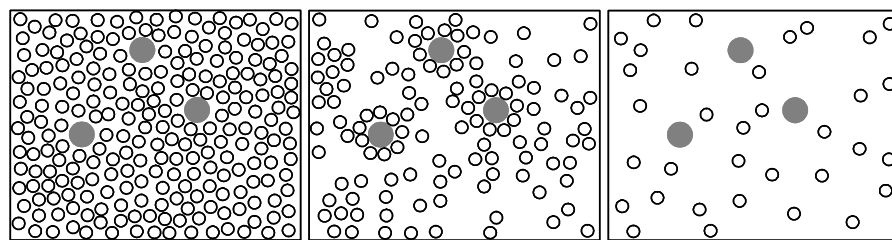


Abbildung 2.1-2: Schematische Darstellung der räumlichen Verteilung der Lösungsmittel-Moleküle in einem Gas (rechts), einer Flüssigkeit (links) und einem *SCF* (Mitte) um ein gelöstes Molekül [nach Wan-2000].

Tabelle 2.1-1 stellt typische Wertebereiche der physikalischen Parameter Dichte, Selbstdiffusionskoeffizient und dynamische Viskosität vergleichend für ein Gas, eine Flüssigkeit und ein überkritisches Fluid dar.

Tabelle 2.1-1: Typische Wertebereiche von ρ , D und η für Fluide in verschiedenen Aggregatzuständen [Per-1992; Sch-1994].

	Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$	Selbstdiffusions- koeffizient $D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität $\eta / \text{mPa s}$
Gas			
15 bis 30 °C, 1 MPa	$0,6 \cdot 10^{-3}$ bis $2,0 \cdot 10^{-3}$	0,1 bis 0,4	0,01 bis 0,03
SCF			
T_K, p_K bis $4 \cdot p_K$	0,2 bis 0,9	$0,2 \cdot 10^{-3}$ bis $0,7 \cdot 10^{-3}$	0,01 bis 0,09
Flüssigkeit			
(org. LSM - Wasser)	0,6 bis 1,6	$0,2 \cdot 10^{-5}$ bis $2,0 \cdot 10^{-5}$	0,2 bis 3
15 bis 30 °C, 1 MPa			

Die wegen ihrer guten Verfügbarkeit, ihrer „geringen“ Toxizität und ihrer biologischen Verträglichkeit meist angewandten überkritischen Fluide sind Wasser und CO_2 . Aber auch andere Medien wie überkritisches Methanol (scMeOH) oder Aceton (scAceton) sowie deren Mischungen mit Wasser könnten auf Grund ihrer geringeren kritischen Daten und geringerer Korrosivität verbunden mit guter biologischer Abbaubarkeit und ebenfalls guter Verfügbarkeit von Interesse sein. So könnte ein noch breiterer Anwendungsbereich der SCF abgedeckt werden.

Überkritische Fluide im Allgemeinen zeichnen sich durch folgende charakteristische Eigenschaften aus [Aki-2002, Kru-2005, Kru-2007, Wei-2005]:

- Die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Diffusivität und Polarität liegen zwischen denen der flüssigen und gasförmigen Phase und sind durch geringe Temperatur- und Druckänderung in weiten Bereichen variierbar.
- Vor allem bei Reaktionen mit gasförmigen Edukten und Heterogenkatalysatoren ist der hohe Massentransfer durch die geringe Viskosität und hohe Diffusivität von Vorteil.
- SCFs lösen Gase und viele organische Moleküle und ermöglichen Reaktionen in einer homogenen Phase.

- Durch lokale Inhomogenitäten der Lösemitteleigenschaften (siehe Clusterbildung) nahe des kritischen Punktes, können Reaktionsgeschwindigkeiten beschleunigt werden oder die Selektivität einer Reaktion beeinflusst werden.
- Reaktionstechnische Vorteile ergeben sich aus der leichten Abtrennbarkeit bzw. Einsparung eines zweiten Lösemittels oder Zusatz von Säuren.
- Mikroskopische und makroskopische Eigenschaften können durch Inhomogenitäten unterschiedlich sein und einen starken Einfluss auf den Ablauf chemischer Reaktionen haben.

scCO₂, scH₂O und scMeOH

Die unterschiedlichen kritischen Daten der überkritischen Fluide führen zum Einsatz in verschiedenen Reaktionsbereichen, wie in nachfolgender Graphik (Abbildung 2.1-3) für Wasser, CO₂ und Methanol verdeutlicht ist.

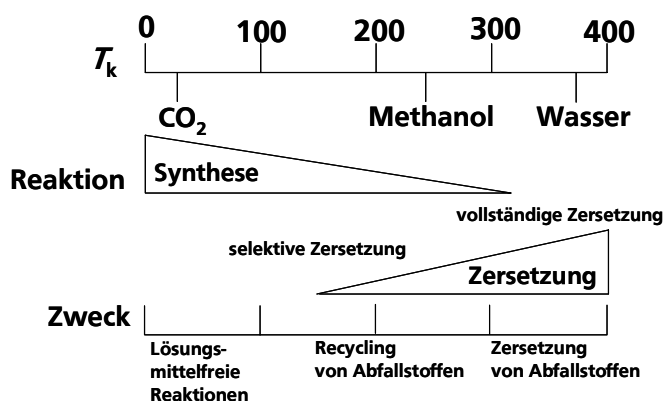


Abbildung 2.1-3: Einsatzbereiche dreier überkritischer Lösemittel [Ara-2002].

scCO₂ mit der geringen kritischen Temperatur von 30,9 °C wird im Bereich von Extraktionen, Erzeugung feinsten Partikel („organic material processing“) oder als Lösmittel für organische Synthesen verwendet. Es stellt ein umweltfreundliches, leicht abtrennbares Lösemittel dar, welches auf Grund seiner Polarität (vergleichbar mit Alkanen) eine potentielle Alternative für organische Lösemittel darstellt. Organische Moleküle sowie H₂ lösen sich zum Teil wesentlich besser in scCO₂ als in anderen organischen Lösemitteln. Zusätzlich können die Eigenschaften von scCO₂ durch geringe Zugabe von anderen Lösemitteln (Entrainer) stark verändert werden. Somit ist scCO₂ auf Grund seiner Lösemitteleigenschaften eine gute Alternative zu anderen organischen Lösemitteln, und bewirkt bei manchen Reaktionen deutliche Selektivitätssteigerungen gegenüber anderen Lösemitteln [Ara-2002].

scH_2O eignet sich auf Grund der hohen kritischen Temperatur ($T_K = 374\text{ °C}$) für Zersetzungen von organischen Abfällen (SCWO-Supercritical Water Oxidation) sowie als Lösemittel für säurekatalysierte organische Reaktionen. Die große Eigendissoziation, und damit das Vorliegen von Protonen (bzw. OH^-) ermöglicht die Durchführung von Umlagerungen, Eliminierungen und Hydrierungen teils ohne zusätzliche Katalysatoren. Weitere Einsatzgebiete liegen in der Hydrothermalsynthese von meist anorganischen Materialien.

$scMeOH$ mit geringeren kritischen Daten ($T_K = 240\text{ °C}$, $p_K = 8\text{ MPa}$) als Wasser eignet sich für selektive Zersetzungen im Bereich des Recyclings von Polymerstoffen. Dabei werden die Polymere in ihre Monomereinheiten gespalten, jedoch nicht, wie bei Einsatz von scH_2O , komplett zu CO_2 und Wasser abgebaut.

2.1.1. Dichte, Ionenprodukt und Dielektrizitätskonstante von nah- und überkritischem Wasser

Bei keinem anderen Lösemittel lassen sich die Eigenschaften in der Nähe des kritischen Punktes (ca. 50 °C um T_K) gravierender als Funktion des Druckes und der Temperatur ändern als bei Wasser [Kru-2008]. Einen Eindruck soll folgende Kombinationsgraphik (Abbildung 2.1-4) des Ionenproduktes, der Dichte und der Dielektrizitätskonstante von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (bei 30 MPa) vermitteln.

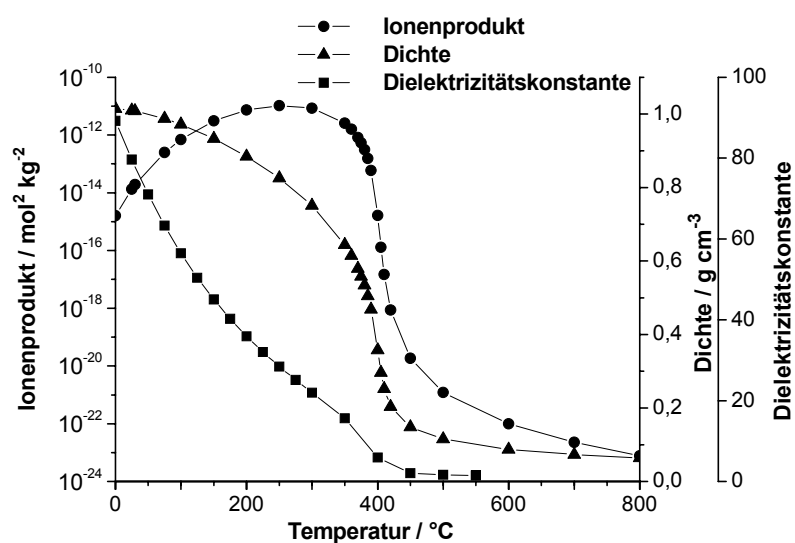


Abbildung 2.1-4: Kombinierte Darstellung des Verlaufes der Dichte, der Dielektrizitätskonstante und des Ionenproduktes von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei 30 MPa [Uem-1980, *Steamtables*, Mar-1981].

Die **Dichte** von Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab, wobei der Gradient der Abnahme in der Nähe des kritischen Punktes am größten ist. Mit steigendem Druck nimmt die Dichte zu. Abbildung 2.1-5 zeigt den Verlauf der Dichte ρ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Haa-1994].

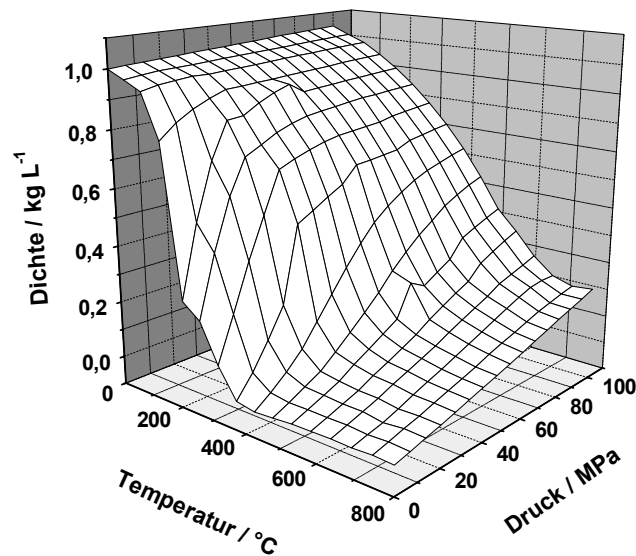


Abbildung 2.1-5: Darstellung der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [Haa-1994].

Die Dichte ist im überkritischen Bereich im Gegensatz zum Verhalten bei Standardbedingungen durch Variation von Druck und Temperatur in einem großen Wertebereich auf nahezu jeden Wert einstellbar. Die weiteren physikochemischen Eigenschaften von Wasser hängen stark von der Dichte ab, sodass auch diese durch Variation von Druck und Temperatur entsprechend verändert werden können.

Die Eigendissoziation des Wassers wird durch das **Ionenprodukt**

$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-), \quad [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$$

beschrieben. Zur einfacheren Beschreibung bedient man sich des negativen dekadischen Logarithmus des K_w -Wertes, dem $\text{p}K_w$ -Wert. Abbildung 2.1-6 stellt die Abhängigkeit des $\text{p}K_w$ -Wertes von Druck und Temperatur graphisch dar. Die Daten wurden durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und einer daraus abgeleiteten Gleichung ermittelt [Mar-1981]. Man erkennt, dass im Bereich vor dem kritischen Punkt der $\text{p}K_w$ -Wert fällt und oberhalb der kritischen Temperatur T_K stark ansteigt, bei sehr hohen Drücken aber wieder abfällt.

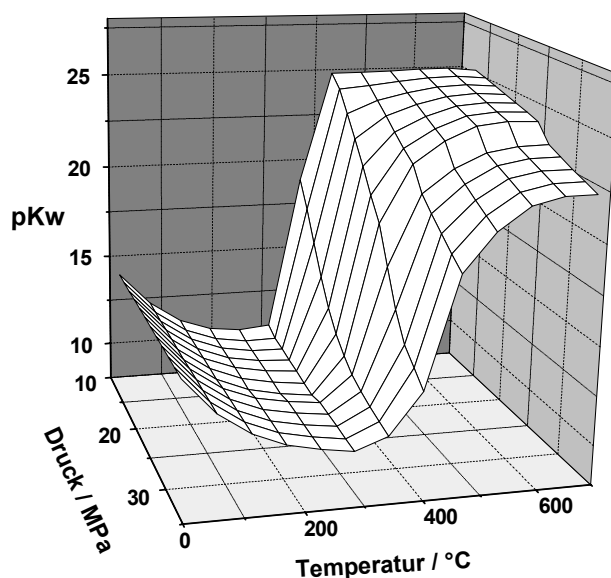


Abbildung 2.1-6: Verlauf des Ionenproduktes als pK_w von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Mar-1981].

Das Ionenprodukt K_w von Wasser und damit die Eigendissoziation ist kurz vor dem kritischen Punkt um drei Größenordnungen größer als bei Normalbedingungen. Die Zunahme der Eigendissoziation mit der Temperatur bis zu T_K ist durch ihren endothermen Charakter bestimmt, die Abnahme bei steigender Temperatur (oberhalb T_K) und sinkender Dichte resultiert aus der abnehmenden Fähigkeit des Wassers ionische Spezies zu solvatisieren und damit zu stabilisieren.

Durch das Vorliegen der erhöhten Konzentration an H^+ - und OH^- -Ionen eignet sich nah- und überkritisches Wasser als Lösemittel für säure- und basekatalysierte Reaktionen. Man bezeichnet es auch als Säure-Base-Precursor. Viele Reaktionen laufen mit Zugabe von weniger oder ganz ohne Zusatz von Säure ab, da durch das hohe Temperaturniveau zusätzliche höhere erforderliche Säurekonzentrationen kompensiert werden.

Die relative **Dielektrizitätskonstante** ϵ_r als ein Maß für die Polarität eines Stoffes fällt, wie in Abbildung 2.1-7 ersichtlich, von $\epsilon_r = 78$ bei Standardbedingungen (25 $^{\circ}C$; 1013,25 mbar) kontinuierlich auf ca. 20 in der Nähe des kritischen Punktes ab [Wei-1996], was auf die verminderte Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Damit ist Wasser in diesem Bereich vergleichbar mit bei Normalbedingungen leicht polaren Lösemitteln wie

Aceton ($\epsilon_r = 20,7$). Bei Temperaturerhöhung bis in den überkritischen Bereich (400 °C, 25 MPa) fällt die Dielektrizitätskonstante auf $\epsilon_r = 2,4$, einem Wert der im Bereich von unpolaren organischen Lösemitteln liegt.

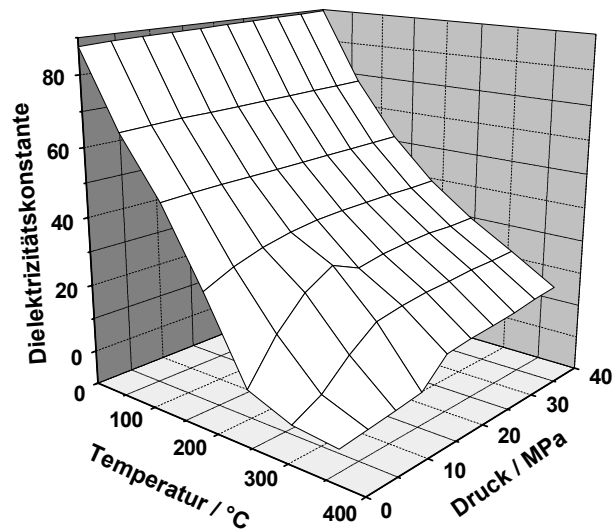


Abbildung 2.1-7: Darstellung der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [Uem-1980].

Das Verhalten der Dielektrizitätskonstante spiegelt die veränderlichen Lösemitteleigenschaften von nah- und überkritischem Wasser wider. Während Wasser bei Standardbedingungen ein gutes Lösemittel für polare Stoffe und Salze darstellt, zeigt überkritisches Wasser infolge der deutlich geringeren Dielektrizitätskonstante eine gute Löslichkeit für organische Substanzen. Es entfallen Stofftransportprobleme, die bei Standardbedingungen eine Reaktion von organischen Substanzen in Wasser ohne Phasenvermittler erschweren würden.

Eigenschaften wie die Dielektrizitätskonstante haben einen großen Einfluss auf Übergangszustände und damit auf die Kinetik von Reaktionen. Eine hohe relative Dielektrizitätskonstante reduziert die Aktivierungsenergie eines Übergangszustandes, der polarer ist als die Edukte. *Kirkwood* entwickelte eine Theorie über den Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion aus der Theorie des Übergangszustandes und der relativen Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums. Die Bestimmung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante auf eine Reaktion insbesondere bei den hier verwendeten

Reaktionsmedien wird zum einen dadurch erschwert, dass für die Lösemittelmischungen unter Reaktionsbedingungen keine Dielektrizitätskonstanten vorlagen zum anderen, dass der aktivierte Komplex eventuell eine andere lokale Dielektrizitätskonstante „spürt“, als makroskopisch vorherrscht und damit messbar ist.

2.1.2. Wasserstoffbrückenbindungen in nah- und überkritischem Wasser

Die besonderen Eigenschaften von Wasser in allen Aggregatzuständen sind bestimmt durch die besondere dreidimensionale Struktur, die vor allem durch das hohe Maß an Wasserstoffbrückenbindungen (HBB) ausgebildet wird. Die Dichte von HBB als Funktion von Druck und Temperatur war Inhalt der Forschung und Diskussion der letzten Jahre.

Es ist bekannt, dass die Zahl der H₂O Moleküle, die durch HBB verknüpft sind, sowie die Lebensdauer einer einzelnen HBB mit steigender Temperatur und geringerer Dichte abnehmen [Boe-2004]. Häufig wird dies als eine Schwächung der HBB bezeichnet. Dennoch sind bei T_k noch 35 - 40 % der Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden [Hof-1998]. Dies wurde durch Änderungen der *Pair correlation functions* mit der Temperatur, mit Hilfe derer man die Strukturen von fluiden Systemen charakterisieren kann, und durch verschiedene experimentelle Methoden (z. B. NMR [Mat-1997, Seb-2002]) bewiesen. Im überkritischen Zustand verliert Wasser seine tetraedrische Struktur und es liegen vermehrt Cluster mit fünf oder weniger Wassermolekülen vor, jedoch gibt es auch noch größere Cluster in geringem Anteil. Dies spricht dafür, dass, obwohl überkritisches Wasser weniger geordnet als eine Flüssigkeit ist, auf mikroskopischer Ebene noch flüssigkeitsähnliche Strukturen zu finden sind. Es liegt eine große Tendenz zur Clusterbildung vor. Der Verlust des ausgeprägten Wasserstoffbrückennetzwerkes resultiert in einer geringeren Barriere für Translations- und Rotationsbewegungen. Dies bewirkt eine größere Selbstdiffusion von Wasser bei diesen Bedingungen.

2.1.3. Verhalten von Säuren und Salzen in nah- und überkritischem Wasser

Gelöste Substanzen, vor allem ionische Spezies üben auch in nah- und überkritischen Medien einen erheblichen Einfluss auf die sie umgebende lokale Struktur aus. Ein gelöstes Molekül stört die gleichmäßige Verteilung von Lösemittelmolekülen und induziert so Inhomogenitäten. Dies betrifft die Dichte oder auch die Dielektrizitätskonstante, die um ein gelöstes Molekül höher sein kann als im Mittel in der übrigen Phase. Die Dissoziation von Ionenpaaren in nah- und überkritischem Wasser ist erheblich davon abhängig, wie gut das Wasser durch seine Struktur die gebildeten ionischen Spezies solvatisieren kann. Wegen der geringen Dielektrizitätskonstante ist die Löslichkeit von Salzen in Hochtemperaturwasser um Größenordnungen geringer als bei Normalbedingungen [Tes-1998]. Diskutiert werden im Folgenden die Einflüsse gelöster Substanzen auf das Lösemittel am Beispiel von Salzen und Säuren.

Im Allgemeinen ist die Dissoziation einer schwachen Säure wie Essigsäure endotherm und die einer starken Säure wie Schwefelsäure exotherm. Dies führt dazu, dass sich die Säurestärken bei steigender Temperatur annähern, und sich sogar Säurestärken gegenüber Normalbedingungen umkehren können. Die Dissoziation von Säuren und Salzen ist auch deshalb stark von der Temperatur abhängig, weil die Freie-Gibbs-Energie der Solvatbildung um eine ionische Spezies auch von den Lösemitteleigenschaften abhängt. Da die Hydratisierung von H^+ -Ionen stärker von der Dichte anhängig ist als die anderer Ionen, ist die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von Säuren besonders stark ausgeprägt [Sue-2004]. Der Verlust von *Brönsted* Acidität bei hohen Temperaturen resultiert aus der abnehmenden Fähigkeit des Wassers freie Protonen aufzunehmen. Es erfolgt eine schnelle Rekombination. Die Dissoziationskonstante von HCl z. B. vermindert sich bis zum kritischen Punkt um 13 Größenordnungen [Bal-1996]. Die Acidität von HCl und H_2O wird so bei T_k fast gleich, da die Unterschiede in der Solvatationsenergie von Ionen mit unterschiedlichem Durchmesser verschwinden.

Die erste Dissoziationskonstante der Schwefelsäure ist in der Nähe des kritischen Punktes, analog der Salzsäure, um viele Größenordnungen (ca. 9) kleiner als bei Normalbedingungen und nimmt, wie am folgenden Beispiel belegt, mit sinkender Dichte ab (vgl. Abbildung 2.1-8). Der pK_s Wert der Schwefelsäure, die bei Normalbedingungen eine starke Säure ist (pK_s : ca. -3), liegt am kritischen Punkt von Wasser bei ca. 6 - 7 ($\rho = 0,322 \text{ g mol}^{-1}$, $\lg \rho = -0,49$), bei

höherer Dichte wie z. B. bei 350 °C und 30 MPa (Messbedingungen) ($\rho = 0,644$, $\lg \rho$ ca. -0,2) eher bei 3 - 5 wie Abbildung 2.1-8 zeigt.

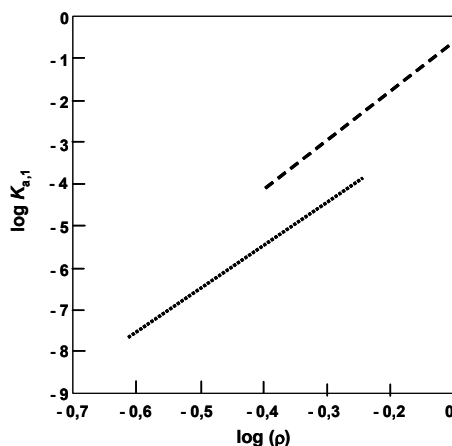


Abbildung 2.1-8: Auftragung des dekadischen Logarithmus der ersten Dissoziationskonstante von Schwefelsäure (nicht pK_s , sondern $-pK_s$ hier als $\log K_{a1}$ bezeichnet) gegen den dekadischen Logarithmus der Dichte – aus Messwerten erhaltene Zusammenhänge (..... Xia-1996, ---- Qui-1965): schematisch nach [Xia-1996].

Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelsäure in Wasser ist im nahkritischen Bereich extrem klein (Größenordnung 10^{-7}) [Xia-1996, Osc-1988].

Abbildung 2.1-9 zeigt das Verhalten der Quotienten der Dissoziationskonstanten von Schwefelsäure und Wasser, sowie von Schwefelsäure und Salzsäure mit der Temperatur. Mit Temperatursteigerung nimmt die Säurestärke der Schwefelsäure schneller ab als die von Wasser, jedoch langsamer als die von Salzsäure [Xia-1996].

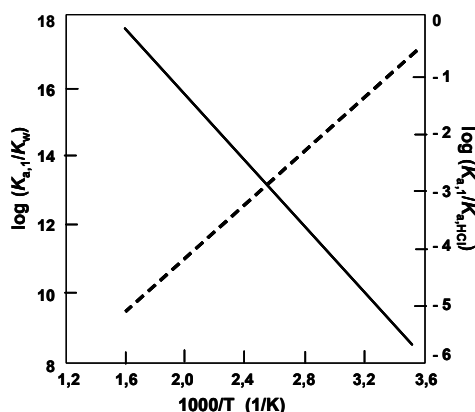


Abbildung 2.1-9: Relative Säurestärke von Schwefelsäure gegen Wasser (----) und HCl (—), $p = 5000$ psi: schematisch nach [Xia-1996].

Die Dissoziation einer Säure ist zwar bei hohen Temperaturen im Allgemeinen geringer, jedoch sind die freien H^+ -Ionen weitgehend unsolvatisiert und damit reaktiver. Es werden so Substanzen protoniert, die unter Normalbedingungen nicht protoniert werden.

Die Dissoziationskonstante von Basen ist weniger temperaturabhängig, da die Wechselwirkung von Anionen mit den Wasserstoffatomen aus den umgebenen Wassermolekülen kleiner ist als die von Kationen mit den Sauerstoffatomen aus dem umgebenden Wasser. Die Solvatationsenergien sind deshalb bei Basen weniger abhängig von Temperatur und Druck [Bal-1996]. Diese Unterschiede in der Säure- bzw. Basestärke führen zu interessanten Konsequenzen für in Hochtemperaturwasser gelöste Salze die ein anderes Säure / Base-Verhalten zeigen können als unter Normalbedingungen. Als Beispiel sei hier auf Na_2SO_4 verwiesen, welches auf Grund der unterschiedlichen Stärke der korrespondierenden Säure / Base in Hochtemperaturwasser eine Base darstellt. Bei einwertigen Ionen bleibt lediglich die erste Solvathülle intakt, die Lösemitteldichte um ein Ion ist hoch. Bei zweiwertigen Ionen bleibt auch die zweite Solvathülle bis zu hohen Temperaturen bestehen. Sie werden durch die starken Wechselwirkungen mit der Solvathülle zu starken Kationensäuren. Um ein Ion kann die lokale Dichte wie für Ca^{2+} -Ionen 30 - 100 mal höher sein, als im übrigen Fluid, für Na^+ -Ionen immerhin noch 9 - 20 mal [Bal-1996]. Mg^{2+} -Ionen zeigen bei 400 °C eine vergleichbare Säurestärke wie H_2SO_4 . [Che-1994].

2.1.4. Einflüsse der Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser auf Reaktionen

Bei hoher Temperatur im überkritischen Bereich, geringer (gasähnlicher) Dichte und Dielektrizitätskonstante und geringer Eigendissoziation dominieren radikalische Reaktionen, während bei hohen Dichten (ρ ca. $0,5 \text{ g cm}^{-3}$) und relativ großer Dielektrizitätskonstante in stärker dissoziiertem Wasser ionische säurekatalysierte Mechanismen wahrscheinlicher sind, da polare Übergangszustände besser stabilisiert werden können.

Der Einfluss von Säuren auf die Kinetik von z. B. Dehydratisierungen von Alkoholen im Bereich ionischer Mechanismen ist abhängig davon, wie und mit welcher Reaktionsordnung die Säure ins Geschwindigkeitsgesetz eingreift, was gleichbedeutend damit ist, ob die Protonierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol findet alleine durch die H^+ -Ionen aus der Wasserdissoziation katalysiert statt,

während für die Dehydratisierung von anderen einfachen Alkoholen wie Ethanol zusätzlich verdünnte Mineralsäuren als Katalysatoren notwendig sind. Diskutiert werden in diesem Zusammenhang globale und spezifische Katalyseeffekte, je nachdem welchen Einfluss die Säure auf die Kinetik hat [Hun-2004].

Häufig zeigen säurekatalysierte Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drücken nahe des kritischen Punktes kein *Arrhenius*-verhalten. Bis zum kritischen Punkt steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und nimmt danach wieder ab [Kra-2000, Tay-2001]. Wenn jedoch die H^+ -Konzentration aus der Eigendissoziation von Wasser in das Geschwindigkeitsgesetz miteinbezogen wird, so zeigen die ermittelten k -Werte *Arrhenius*-verhalten [Tay-2001].

Ikushima vermutet, dass Umsatzsteigerungen für verschiedene säurekatalysierte Reaktionen nahe des kritischen Punktes damit in Verbindungen gebracht werden können, dass dort die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen ein Minimum aufweist. Es liegen dann vermehrt Monomere und Dimere vor. Da jedoch 4 - 10 Wassermoleküle als Aggregat gebraucht werden um übertragene Protonen zu solvatisieren, sei das Wasser deshalb nicht mehr in der Lage gebildete Protonen aufzunehmen, was zu einer sehr hohen lokalen Dichte von Protonen führt, die für eine merkbare Umsatzsteigerung zur Verfügung stehen [Iku-1999].

Salze können ebenfalls durch die bereits oben diskutierten Säure / Base-Eigenschaften Einflüsse auf chemische Reaktionen haben. Die Eliminierung von Wasser aus Alkoholen wird durch Na_2SO_4 vermindert und durch $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ beschleunigt [Hen-2004]. Dies wird auf die sauren und basischen Eigenschaften der Salze unter diesen Bedingungen zurückgeführt. Alternativ wird Komplexbildung und damit Herabsetzen der Aktivierungsenergien für den aktivierten Komplex diskutiert [Hen-2004, Ott-2005].

Meist werden experimentell beobachtete Einflüsse von Temperatur und Druck auf die Kinetik von chemischen Reaktionen mit einer Änderung des Ionenproduktes oder der Dielektrizitätskonstante begründet [Kru-2007]. Studien zeigen allerdings auch, dass manche Reaktionen weniger empfindlich auf eine Änderung des Ionenproduktes reagieren als erwartet. Hier könnte Wasser selbst als Protonen Donor oder Akzeptor dienen [Hun-2004]. In den meisten Fällen ist der detaillierte Mechanismus einer Reaktion nicht bekannt. Deshalb ist es schwierig zu bestimmen, wie und in welchem Maße ein aktivierter Komplex durch die Dielektrizitätskonstante oder das Ionenprodukt beeinflusst wird [Kru-2007].

2.2. „(Neue) Überkritische Fluide“ II: Alternative Lösemittel unter hohem Druck und hoher Temperatur

Binäre Mischungen von Lösemitteln sind wegen der bemerkenswerten Flexibilität ihrer Eigenschaften durch Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung viel genutzte Lösemittelsysteme in der chemischen Industrie wobei wässrige binäre Mischungen dabei von besonderem Interesse sind [Hun-2007].

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben den reinen organischen Lösemitteln binäre wässrige Mischungen folgender Lösemittel unter hohem Druck und Temperatur eingesetzt:

- Methanol als Beispiel für ein polares protisches Lösungsmittel,
- Aceton als Beispiel für ein mäßig polares aprotisches Lösungsmittel,
- Essigsäure als Beispiel für eine organische Säure.

Alle diese Lösungsmittel zeichnen sich durch gute Verfügbarkeit, und gute biologische Abbaubarkeit aus.

Die kritischen Daten der verwendeten reinen Lösemittel sind in Tabelle 2.2-1 aufgeführt.

Tabelle 2.2-1: Kritische Daten der verwendeten Lösemittel [Ull-2007 elektronisch].

	$T_K / ^\circ\text{C}$	P_K / MPa	$\rho_K / \text{g cm}^{-3}$
Aceton	235	4,6	0,278
Methanol	239,49	8,097	0,2715
Essigsäure	321,45	5,786	-
Wasser	373,98	22,05	0,322

Die folgenden Kapitel sollen diese unter hohem Druck und Temperatur weniger eingesetzten Lösemittel sowie ihre bekannten Eigenschaften im nah- und überkritischen Zustand vorstellen. Abschließend wird der Einfluss von Lösemitteln auf chemische Reaktionen diskutiert.

2.2.1. Methanol

Methanol wurde 2005 mit einer Jahreskapazität von $41,2 \cdot 10^6$ t hergestellt, von denen 90 % als Lösemittel oder Edukt für industrielle Produkte und 10 % im Energiesektor eingesetzt wurden [Arp-2007].

Flüssiges Methanol ist ein polares Solvent, welches über Wasserstoffbrückenbindungen (protisches Solvent) assoziierende Komplexe in Form von Polymerketten aufbaut (vgl. Abbildung 2.2-1).

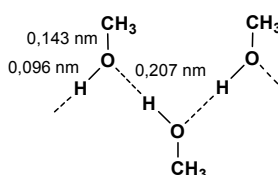


Abbildung 2.2-1: Schematische Darstellung der Methanolstruktur im flüssigen Zustand [Ull-2007].

Überkritisches Methanol zeigt Lösungseigenschaften ähnlich denen von Wasser, erlaubt jedoch auf Grund der geringeren kritischen Daten (T_K : 239,49 °C, p_K : 0,097 MPa, ρ_K : 0,2715 g cm⁻³) eine mildere Reaktionsführung. Somit kann es sowohl für selektive Zersetzungen, als auch für chemische Reaktionen als Reaktionsmedium eingesetzt werden.

Methanol ist das Methylanalogon zu Wasser und gleichzeitig einfachste organische Verbindung die zu Wasserstoffbrückenbindungen fähig ist. Deshalb ist Methanol der meistuntersuchte Alkohol im Hinblick auf seine physikalischen Eigenschaften, auch bis in den nah- und überkritischen Bereich.

Hoffmann und *Conradi* konnten zeigen, dass bezüglich ihrer Wasserstoffbrückenbindungen im nah- und überkritischen Zustand zwischen Wasser, Methanol und Ethanol starke Ähnlichkeiten bestehen, wenn man die reduzierten thermodynamischen Größen als Basis wählt [Hof-1998]. Dies zeigt sich zum Beispiel im Hinblick auf die bei T_K noch bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen, die bei allen drei Lösemitteln bei ca. 30 % der bei Normalbedingungen vorhanden liegen [Asa-1998, Ebu-1999]. Trotz dieser Ähnlichkeit, den geringeren kritischen Daten und der geringeren Aggressivität und Korrosivität im Vergleich zu Wasser ist überkritisches Methanol weniger verbreitet. Gerade aber wegen dieser Vorteile besteht für überkritisches Methanol ein großes Forschungsinteresse im Hinblick auf das

Verständnis der lokalen Struktur auf atomarer Ebene sowohl für die Grundlagenforschung, als auch für die Verfahrenstechnik [Asa-1998].

Es sind zahlreiche Daten über die Dichten von reinem Methanol bis zum kritischen Punkt bekannt. Darüber hinaus gibt es wenige Daten, ebenso sind Dichtedaten von Methanol-Wassermischungen rar. Die Dichten von verschiedenen Methanol-Wassermischungen wurden von *Michalik* in einem weiten Temperatur- und Druckbereich gemessen. Ein Ausschnitt der Dichteverläufe für reines Methanol (Abbildung 2.2-2), 50 % (g g⁻¹) Methanol (Abbildung 2.2-3) im Vergleich zu dem von Wasser (Abbildung 2.2-4,5) sind graphisch in den Abbildungen 2.2-2-5 gegenübergestellt [Mic-2008].

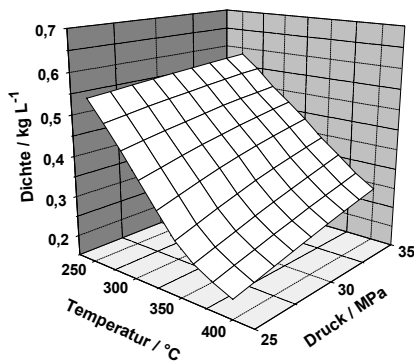


Abbildung 2.2-2: Dichteverlauf von Methanol [Mic-2008].

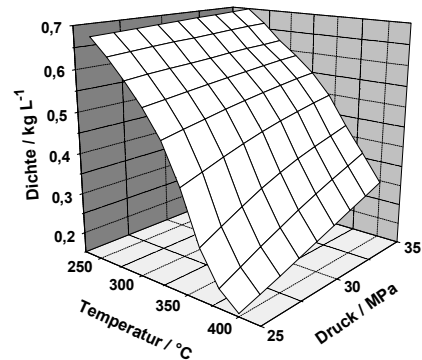


Abbildung 2.2-3: Dichteverlauf von 50 % (g g⁻¹) Methanol-Wasser [Mic-2008].

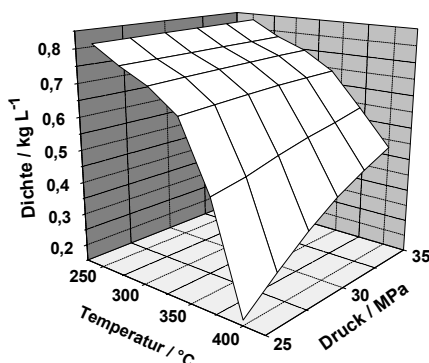


Abbildung 2.2-4: Dichteverlauf von Wasser (T, p Ausschnitt zum Vergleich für Methanoldichte).

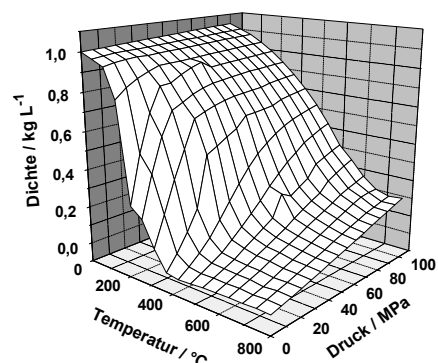


Abbildung 2.2-5: Dichteverlauf von Wasser.

Die physikochemischen Eigenschaften von selbstassoziiierenden Flüssigkeiten, wie Wasser oder Alkoholen, sind größtenteils bestimmt von der Art und Weise ihres Wasserstoffbrückennetzwerkes. Deshalb stellt die Untersuchung dieser Wasserstoffbrückenbindungen die Grundlage für das Verständnis der Eigenschaften sowie den Einfluss als Lösemittel auf chemische Reaktionen dar.

Das bereits gewonnene experimentelle und theoretische Wissen über die Strukturen von Methanol in den verschiedenen Aggregatzuständen soll im Folgenden präsentiert werden.

Im flüssigen wie im festen Zustand liegen kettenartige über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Strukturen mit der Koordinationszahl zwei vor. Ebenso sind ringartige Strukturen zu finden. In der Gasphase bestehen Gleichgewichte zwischen dem Monomeren, Dimeren, Trimeren und Tetrameren [Bul-2002].

In den letzten 15 Jahren rückte auch zunehmend die Untersuchung der Struktur von Methanol im nah- und überkritischen Zustand in den Fokus des Interesses. Dabei spielt die Aufklärung der Wasserstoffbrückenbindungen als wichtigstes strukturgebendes Prinzip eine zentrale Rolle. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen auf Basis von NMR, Protonen Shift- sowie Relaxationsmessungen [Hof-1998, Bai-1998, Asa- 1998], FT-IR [Bul-2002], Raman [Ebu-1999], und UV-VIS spektroskopischen Untersuchungen [Bul-1999], Röntgen- und Neutronenbeugung [Yam-2000] und theoretische Untersuchungen wie Monte Carlo Simulationen [Asa-1998, Cha-1999] wurden durchgeführt, um die Änderung der Lösemittelstruktur mit der Temperatur zu untersuchen. Aus den experimentellen Untersuchungen geht hervor, dass die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen bei steigender Temperatur ähnlich wie in überkritischem Wasser stark abnimmt. Während bei T_K noch 30 % der des Normalzustandes vorliegen sind es im überkritischen Bereich nur noch 10 %; dies spiegelt sich in einer Abnahme der Polarität bei höheren Temperaturen wider [Hof-1998]. Die Zahl der Monomere und Oligomere ist bei hohen Temperaturen größer als in Methanol bei Normalbedingungen. Die Polarität nimmt bis zum kritischen Punkt hin extrem ab [Bul-1999]. So wird Methanol zu einem nicht assoziierendem Fluid, wie es ein Lösungsmittel wie z. B. Diethylether bei Normalbedingungen darstellt.

Die Dielektrizitätskonstante von Methanol nimmt ebenfalls ähnlich wie die von Wasser mit der Temperatur ab. Zum Vergleich soll hier der Verlauf der Dielektrizitätskonstante mit dem Druck und der Temperatur von reinem Methanol (Abbildung 2.2-6) vergleichend zum Verlauf der Dielektrizitätskonstante von Wasser (Abbildung 2.2-7) gezeigt werden.

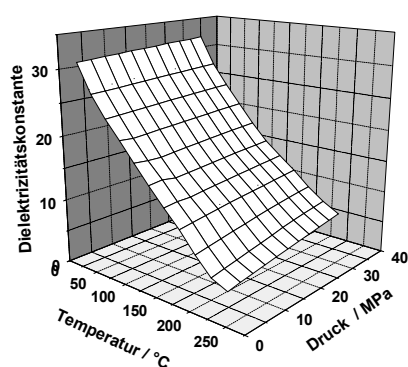


Abbildung 2.2-6: Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Methanol [Fra-1979].

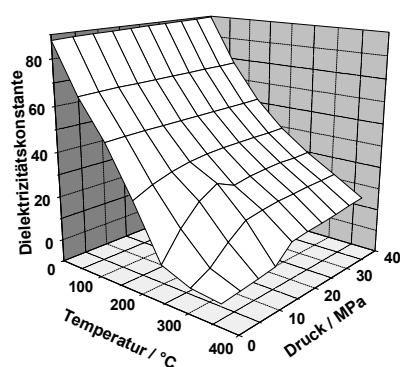


Abbildung 2.2-7: Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Wasser [Uem-1980]. (andere Skalierung und Wertebereich)

Tabelle 2.2-2 vergleicht exemplarisch Werte der Dichte, Viskosität und der Dielektrizitätskonstante von Methanol und Wasser in verschiedenen Zuständen.

Tabelle 2.2-2: Vergleich physikalischer Daten von Methanol und Wasser in verschiedenen Zuständen.

Substanz	Bereich	Dichte ρ / kg dm^{-3}	Viskosität η / mPa s	rel. Dielektrizitäts- konstante ϵ_r
Methanol	flüssig 25 °C, 1 bar	0,778	0,5513	32,63
	gasförmig 350 °C, 5 bar	0,037	0,00968*	(182, 85 °C 0,5 MPa) 12
	nahkritisch 200 °C, 250 bar	0,625	-	(217,85 °C 20 MPa) 9,55
	überkritisch 300 °C, 250 bar	0,408	-	(251,85 °C 20 MPa) 7,15
Wasser	flüssig 25 °C, 1 bar	0,997	0,890	78,46
	gasförmig 300 °C, 100 bar	0,348	0,022	20,39
	nahkritisch 350 °C, 200 bar	0,625	0,073	14,07
	überkritisch 400 °C, 300 bar	0,166	0,029	5,91

*keine Angabe zu Druck und Temperatur (Ull-2007)

Die Hauptanwendung von scMeOH besteht zurzeit in der Alkoholyse von Polymeren zu Recyclingzwecken. Erfolgreich zu den Monomeren können zum Beispiel Polyethylen-terephthalate und Polyethylen-naphthalate zersetzt werden [Gen-2003]. Weitere

Anwendungen liegen vor allem in alternativen Möglichkeiten umweltfreundlich und teilweise hochselektiv zu alkylieren [Ara-2002, Tak-2008].

Innerhalb des Forschungsbooms im Biodieselsektor wurden neben den herkömmlichen Verfahren der vorwiegend basischen Veresterungen in Methanol auch die Biodieselherstellung in überkritischem Methanol als Lösemittel und Reagenz untersucht [Kus-2001, Sak-2001, Mad-2004, Min-2006]. Der große Vorteil dieser Verfahren liegt darin, dass kein zusätzlicher Katalysator benötigt wird und eine kostenintensive Abtrennung des Katalysators (großer Salzanfall) eingespart werden kann. Ein weiterer technischer Vorteil ergibt sich daraus, dass die beim herkömmlichen Verfahren entstehenden Verseifungsprodukte, die technische Schwierigkeiten (Schäumen) mit sich bringen, nicht entstehen. Zusätzlich würde sich bei der Biodieselherstellung in überkritischem Methanol die Reinigung des Rohglycerins stark vereinfachen. Nachteile ergeben sich aus den erhöhten Energiekosten durch Erwärmung einer großen Methanolfracht. Die Untersuchungen von *Kusdiana et al.* sind hinsichtlich der Ausbeute an Methylester viel versprechend (95 %); es wird allerdings ein viel höheres Verhältnis (42:1) von Lösemittel (Methanol) zu Triester benötigt, als bei den herkömmlichen Verfahren (4 - 6:1) [Kus-2001]. Werden geringe Verhältnisse von Methanol zu Triester eingesetzt, so erhöht sich die Reaktionszeit und der Umsatz ist geringer (ca. 80 % bei 8 h Reaktionszeit). In den bisherigen Arbeiten zur Biodieselherstellung in überkritischem Methanol ist eine Reaktion des als Koppelprodukt anfallenden Glycerins nicht erwähnt und auch unerwünscht, da das Acrolein dann gesondert aus dem Prozess ausgeschleust werden müsste. Außerdem würden die bei diesen Verfahren angewandten Temperaturen für eine Dehydratisierung nach den aus dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen nicht ausreichen.

2.2.2. Aceton

Aceton ist das einfachste und mengenmäßig bedeutendste aliphatische Keton. Die Jahreskapazität der Produktion von Aceton lag 2004 bei 5,4 Mio. t, der Hockprozess (Phenolherstellung), bei dem Aceton als Koppelprodukt anfällt, hat dabei die größte Bedeutung. Das wichtigste Folgeprodukt ist Methylmethacrylat (30 - 40 % der Kapazität). Weitere Folgeprodukte sind Bisphenol A, Methylisobutylketon, Diacetonylalkohol und Mesitylen. Ein großer Teil der aus Aceton hergestellten Produkte sowie Aceton selbst wird als Lösemittel für Lacke, Naturharze, Farbstoffe, Acetyl- und Nitrocellulose sowie Fette und Öle eingesetzt [Arp-2007].

Bei Aceton handelt es sich um ein nicht protisches organisches Lösemittel. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Die kritischen Daten liegen bei 239,49 °C und 0,097 MPa. Physikalische Daten für überkritisches Aceton im für diese Arbeit interessanten Temperatur- und Druckbereich sind rar. Die erforderlichen Dichten der Aceton-Wassermischungen bis 400 °C wurden den Arbeiten von *Michalik* entnommen [Mic-2008].

Überkritisches Aceton wurde wie Methanol zum Recycling von Polystyrol eingesetzt. *Hwang* untersuchte den Abbau von Polystyrol in scAceton bei 260 - 300 °C [Hwa-1999]. Theoretische Untersuchungen der Solvation von Aceton in überkritischem Wasser [Tak-2004] zeigen, dass die Strukturänderung von Wasser (Verlust der tetraedrischen Koordination) zu einer veränderten Solvatisierung von Aceton als bei Normalbedingungen führt. So ist Aceton in überkritischem Wasser in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, da die Ausbildung derer in überkritischem Wasser exotherm ist, während sie bei Normalbedingungen endotherm ist.

2.2.3. Essigsäure

Essigsäure gehört zu den wichtigsten aliphatischen Zwischenprodukten der chemischen Industrie mit einer Herstellkapazität von 8,8 Mio. t/a (2003). Es existieren Verfahren basierend auf der Oxidation von Acetaldehyd, oxidativem Abbau von Alkanen und Alkenen sowie der mittlerweile wichtigste Weg über die Flüssigphasencarbonylierung von Methanol nach dem Monsanto-Verfahren mit einem Rhodiumkomplex [Arp-2007]. Die wichtigsten Folgeprodukte sind Vinylacetat, Acetanhydrid, andere Acetatpolymere (Celluloseacetat), zahlreiche Ester und z. B. Aspirin.

Essigsäure ist eine relativ schwache organische Säure mit einem pK_s -Wert von 4,75 unter Normalbedingungen. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und konzentriert als Eisessig sehr hygroskopisch. Ihre kritischen Daten sind T_K : 321,45 °C und p_K : 5,786 MPa. In Mischungen mit Wasser existiert ein Dichtemaximum zwischen 67 und 87 % Essigsäure. In der flüssigen Phase liegt ein Gleichgewicht zwischen Monomer und dem dehydratisierten Dimer vor. Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verschiebung zum Monomer, Konzentrationserhöhung favorisiert die Dimerbildung. Ab 95 % (g g⁻¹) existiert die Säure weitgehend als zyklisches Dimer (nicht assoziiert mit Wasser) (siehe Abbildung 2.2-8).

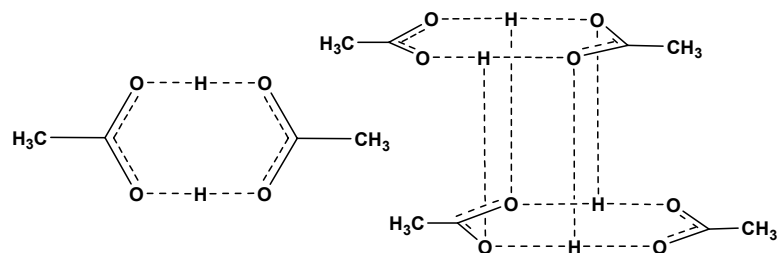


Abbildung 2.2-8: Dimere und tetramere Struktur der über H-Brückenbindung verbundene Essigsäure.

Die pK_s -Werte der Essigsäure sind bei Temperaturen über 300 °C und Drücken von 25 - 30 MPa deutlich höher als bei Normalbedingungen, sodass eine teilweise um Größenordnungen geringere Eigendissoziation wie unter Normalbedingungen vorliegt. Folgende Werte (Tabelle 2.2-3) wurden für die Säurekonstanten bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen bereits von Krammer auf Basis experimenteller Daten aus verschiedenen Quellen berechnet [Kra-1998]:

Tabelle 2.2-3: pK_s -Werte für Essigsäure bei erhöhter Temperatur und Druck [Kra-1998].

p / MPa	T / °C	pK_s
30	250	5,95
30	350	7,9
30	380	9,08
30	400	10,45

Experimentelle Methoden wie potentiometrisch pH-Werte einer verdünnten Essigsäurelösung bei Temperaturen bis 400 °C und 32 MPa gemessen und daraus ebenfalls pK_s Werte berechnet werden können, werden bei Sue beschrieben [Sue-2003]. Für Essigsäure bzw. Essigsäure-Wassermischungen sind nur wenige physikalische Daten wie z. B. die Dichten oder die Dielektrizitätskonstanten unter hohem Druck und hoher Temperatur bekannt. Sun *et al.* haben die Dichten von hochkonzentrierten (25 - 100 % (g g⁻¹)) Essigsäure-Wasser Mischungen allerdings nur bis zu einer Temperatur von 187 °C und 15,5 bar experimentell bestimmt und diese mit einem theoretischen Modell verglichen [Sun-1995]. Michalik hat die Dichten von Essigsäurelösungen von 10 % (g g⁻¹) bis 30 % (g g⁻¹) Essigsäure in Wasser bis 400 °C vermessen. Bei 320 °C und 30 MPa ergeben sich gleiche Dichten für Wasser, 10 % (g g⁻¹) Essigsäure und 30 % (g g⁻¹) Essigsäure. Bei 350 °C und 30 MPa liegen die Unterschiede in der Dichte zwischen Wasser und 30 % (g g⁻¹) Essigsäure bei weniger als einem Prozent. Für höher konzentrierte Essigsäure-Wassermischungen konnten wegen der Korrosivität keine Dichten gemessen werden [Mic-2008]. Essigsäure ist bereits bei leicht erhöhten Temperaturen stark korrosiv, sodass für die Produktion und andere Reaktionen bei denen Essigsäure

eingesetzt wird spezielle Werkstoffe benötigt werden. Konzentrierte Lösungen von Essigsäure erfordern Materialien wie geeignete Edelstähle (je nach Bedingungen, AISI 316, AISI 321) und Nickel-Basis Legierungen. Da Korrosionsphänomene generell durch hohe Temperaturen beschleunigt werden, ist zu erwarten, dass die Essigsäure bei Temperaturen von über 300 °C extrem korrosiv in Erscheinung tritt. Dies und die damit einhergehenden materialtechnischen Probleme auch im Zusammenhang mit Apparaturen zum Messen physikalischer Daten erklären, warum quasi keine physikalischen Daten für heiße Hochdruck-Essigsäuremischungen vorliegen

2.3. Physikalische Einflüsse auf chemische Reaktionen

Lösemittel können großen Einfluss auf die Kinetik (Geschwindigkeit, Gleichgewichte) oder den Mechanismus (Produkte, Reaktionsordnungen) einer chemischen Reaktion ausüben. Chemisch kann ein Lösemittelmolekül in ein Reaktionsgefüge eingreifen, indem es selbst mit einem der Edukte oder Produkte reagiert und somit Gleichgewichte stark beeinflusst, neue Reaktionswege ermöglicht oder in dem es als Katalysator fungiert. Ein Einfluss im physikalischen Sinne geht aus der in verschiedenen Lösemitteln unterschiedlichen Solvation der Edukte bzw. des aktivierten Komplexes hervor. Durch das Lösemittel und die auftretenden Solvationseffekte können so die Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsentropie und das Aktivierungsvolumen einer Reaktion verändert werden [Rei-1998].

Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG^\ddagger sind die Differenzen zwischen der betreffenden Größe für den Übergangszustand und für die Edukte (Gl. 2.3-1).

$$\Delta G^\ddagger = G^\ddagger_{(solv)} - G^\ddagger_{A+B(soln)} \quad \text{Gl. 2.3-1}$$

Bei der Annahme eines statischen Einflusses des Lösemittels auf die Aktivierungsparameter wird vorausgesetzt, dass der aktivierte Komplex im thermischen Gleichgewicht mit dem Lösemittel ist (Gl. 2.3-2).

$$K^\ddagger = \frac{[(AB)^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad \text{Gl. 2.3-2}$$

K^\ddagger Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes / -
 γ^\ddagger Aktivitätskoeffizient / -
 $[(AB)^\ddagger]$ Konzentration des aktivierten Komplexes / mol·L⁻¹

Bei extrem schnellen Reaktionen kann jedoch die Reorientierung des Lösemittelkäfigs die Geschwindigkeit beeinflussen und sogar geschwindigkeitsbestimmend sein [Rei-1998].

In der Übergangszustandstheorie korreliert die *Eyring*-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion bei T und p mit thermodynamischen Größen des Übergangszustandes (Gl. 2.3-3, Gl. 2.3-4) [Log-1997].

$$k = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2.3-3}$$

oder auch

$$k = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{-\Delta H^\#}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2.3-4}$$

mit $\Delta G^\# = -R \cdot T \cdot \ln K^\#$

$\Delta G^\#$	Differenz der <i>Gibbs</i> -Energie / J mol ⁻¹
$\Delta S^\#$	Differenz der Entropie / J mol ⁻¹ K ⁻¹
$\Delta H^\#$	Differenz der Enthalpie / J mol ⁻¹
R	universelle Gaskonstante 8,314 J mol K ⁻¹
T	Temperatur / K
k	Geschwindigkeitskonstante / s ⁻¹
k_B	<i>Boltzmann</i> Konstante 1,38066·10 ⁻²³ J K
h	<i>Planck</i> konstante 6,62618·10 ⁻³⁴ J s ⁻¹
κ	Transmissionskoeffizient / meist 1
$K^\#$	Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes /-

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann meist mit folgendem (Gl. 2.3-5) von *Arrhenius* empirisch gefundenen Zusammenhang erfasst werden [Atk-2002]:

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad \text{Gl. 2.3-5}$$

k	Geschwindigkeitskonstante für RO = 1 / s ⁻¹
A	präexponentieller Faktor / s ⁻¹
E_a	Aktivierungsenergie / J mol ⁻¹
R	universelle Gaskonstante 8,314 J mol K ⁻¹
T	Temperatur / K

Der präexponentielle Faktor A enthält den Stoßfaktor, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zweier Moleküle ist. Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die für einen reaktiven Stoß notwendig ist. Durch den Exponentialterm wird die Wahrscheinlichkeit der reaktiven Zusammenstöße vorgegeben. A gibt somit die maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante an, die sich ergäbe, wenn jeder Zusammenstoß zu einer Reaktion führt.

Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Druck ähnelt der *Arrhenius*-Gleichung für die Abhängigkeit von der Temperatur und stellt sich wie folgt dar (Gl. 2.3-6) [Log-1997]:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\#}{RT} \quad \text{Gl. 2.3-6}$$

$\Delta V^\#$	Aktivierungsvolumen / $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
k	Geschwindigkeitskonstante / s^{-1} ($n = 1$)
p	Druck / bar
R	universelle Gaskonstante $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur / K

Das molare Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#$ ist eine aus zwei Beiträgen zusammengesetzte Größe und ergibt sich formal aus der Differenz des Molvolumens der Edukte und des Molvolumens des aktivierten Komplexes. Der eine Beitrag beschreibt die Änderung des Volumens der Moleküle, die aus der Dehnung bestehender Bindungen oder der Bildung neuer Bindungen im Übergangszustand resultiert, der andere Beitrag die Änderung des Volumens durch elektrostatische Wechselwirkungen, die aus der Volumenänderung des Lösemittelkäfigs während der Reaktion entsteht.

Wegen der komplizierten Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und gelösten Substanzen ist es generell schwierig, Zusammenhänge zwischen Geschwindigkeitskonstanten und physikalischen Parametern (k oder $\Delta G^\# = f(p, \varepsilon_r, K_w, \mu)$) herzustellen, oder den Einfluss eines Lösemittels auf eine Reaktion vorherzusagen [Rei-1998].

In der vorliegenden Arbeit wären jedoch nicht nur unterschiedliche Solvatationseffekte in den verschiedenen Lösemittelmischungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu berücksichtigen, es müsste zusätzlich miteinbezogen werden, dass in den nah- und überkritischen Lösemitteln die lokale Umgebung um die Reaktanden bzw. den aktivierten

Komplex eine andere ist, als im restlichen Medium. Dies macht es ohne experimentelle spektroskopische *in situ* Untersuchungen oder theoretische Berechnungen unmöglich, Lösemittleffekte direkt einer beobachteten Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zuzuordnen und quantitativ auszuwerten. Hinzu kommt, dass die meisten physikalischen Parameter, die Einfluss auf das Reaktionsgeschehen ausüben können, im benötigten Druck- und Temperaturbereich für die Lösemittelmischungen nicht literaturbekannt sind.

2.4. Phasendiagramme Binärer Gemische

Liegt ein Gemisch aus zwei (oder mehreren) Stoffen vor, werden die Phasendiagramme des Systems beliebig komplex, da für jeden Stoff ein Freiheitsgrad hinzukommt. So hat ein Phasendiagramm eines Zweistoffsystems keinen kritischen Punkt mehr, sondern eine kritische Kurve. Diese Kurve verläuft im einfachsten Falle vom kritischen Punkt der einen Komponente kontinuierlich zu dem der anderen Komponente und kann dabei Minima und Maxima aufweisen. Abbildung 2.4-1 zeigt den einfachsten Fall eines Phasendiagramms für ein Zweistoffsystem in dem die beiden flüssigen Phasen vollständig mischbar sind. Im gezeigten Diagramm hat der Zweiphasenbereich etwa die Form eines Flugzeugflügels. Oberhalb des "Flügels" liegt der homogene Flüssigkeitsbereich, unterhalb liegt der homogene Gasbereich. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten sind mit C_α und C_β gekennzeichnet, die Dampfdrucklinien der reinen Komponenten mit A_α und A_β .

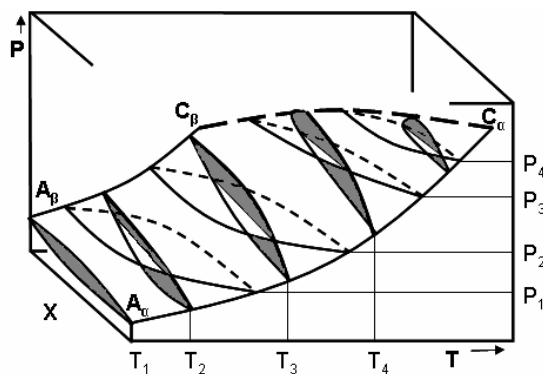


Abbildung 2.4-1: Dampf-Flüssig-Phasendiagramm eines Zweistoffgemisches in p, T, x -Darstellung: schematisch nach [Str-1983].

Komplexere Systeme lassen sich mit den in folgender Abbildung 2.4-2 gezeigten aus der *Van der Waals*-Gleichung theoretisch hergeleiteten Phasendiagrammen nach *Scott* und *Van Konyenburg* darstellen [VanK-1980]. Mit diesen sechs unterschiedlichen Typen kann fast jedes

Zweistoff-System qualitativ wiedergegeben werden [Str-1983]. Sie beschreiben verschiedene Arten von Gemischen und unterscheiden sich hauptsächlich im Verlauf der kritischen Kurven.

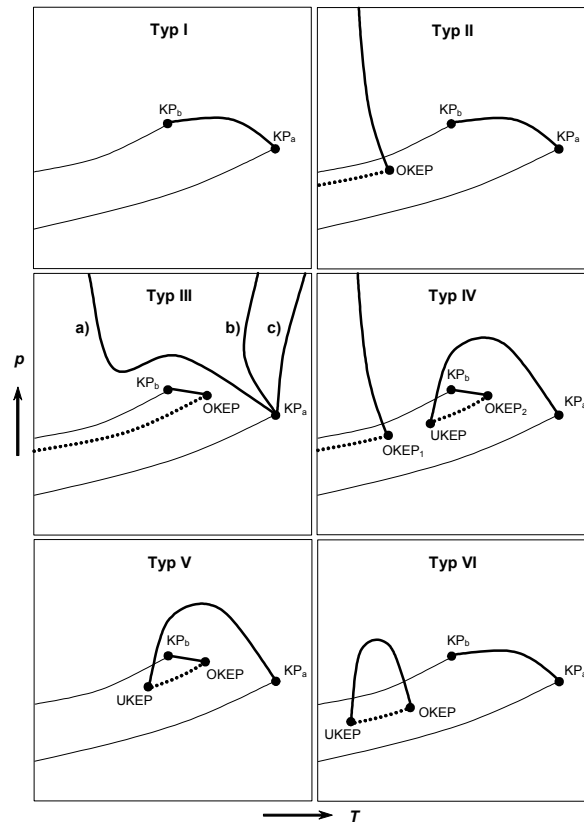


Abbildung 2.4-2: Klassifizierung der kritischen Kurven binärer Systeme nach *Van Konynenburg* und *Scott*. KP_a : kritischer Punkt des Reinstoffs a, KP_b : kritischer Punkt des Reinstoffs b, UKEP: unterer kritischer Endpunkt, OKEP: oberer kritischer Endpunkt, (—) Dampfdruckkurve des Reinstoffs, (—) kritische Kurve, (.....) Dreiphasenlinie.

Kritische Endpunkte definieren den Punkt, an dem die Unterschiede der Eigenschaften zweier unterschiedlicher Phasen (z. B. zwei flüssige Phasen in Systemen mit Mischungslücken) verschwinden.

In binären Systemen ist die Koexistenz von Gas- und Flüssigphasen bei Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes möglich. Dieses Phänomen kann auftreten bei Komponenten, die sich chemisch und in der Flüchtigkeit stark unterscheiden. In diesem Fall sehen die Phasendiagramme komplexer aus. Die kritische Kurve verbindet dann nicht mehr die kritischen Punkte der reinen Stoffe, sondern ist unterbrochen [Pil-1975].

Ein Beispiel für ein Phasendiagramm einer binären Mischung des Typs I ist das System Wasser-Methanol. Die kritische Kurve verläuft kontinuierlich vom kritischen Punkt der einen Reinsubstanz zum anderen. Es liegen keine Mischungslücken und kein Azeotrop vor.

Für Methanol-Wasser mit einer Zusammensetzung von $x = 0,5004 \text{ mol mol}^{-1}$ Methanol wird für die reale Mischung eine kritische Kurve erhalten, die dicht an der für eine ideale Mischung berechneten liegt [Pol-2007].

2.5. Ausgewählte katalysierte Umwandlungen des Glycerols zu technisch wichtigen Zwischenprodukten

Glycerol ist historisch als Nebenprodukt der Seifen- und Fettsäureherstellung bekannt und lange Zeit gewonnen worden. Weiterhin fällt Glycerol bei der Fermentation von Zuckern und bei der Ethanolgewinnung aus Lignocellulose als Nebenprodukt an [Zho-2008]. Nach dem Rückgang der Seifenproduktion in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Verfahren entwickelt, Glycerol synthetisch aus Propylen über Propylenoxid, Allylchlorid oder Acrolein herzustellen [Ull-2007]. Synthetisches Glycerol hat heute keine wirtschaftliche Bedeutung mehr, da der Glycerolbedarf komplett aus natürlichen Quellen gedeckt werden kann. Vor allem in den letzten 10 Jahren kam es infolge des starken Wachstums der Biodieselproduktion zu einem immer größer werdenden Marktanteil des Glycerols aus diesem Sektor. Dieser Boom löste ebenfalls steigende Forschungsaktivitäten für katalytische Umwandlungen von Glycerol als günstiges Koppelprodukt zu technisch wichtigen Zwischenprodukten aus. Zahlreiche Anwendungsprodukte sind im Bereich der Automobil-, Waschmittel-, Baustoff-, Polymer- und pharmazeutischer Industrie erschlossen worden [Pag-2007].

Als aus Biomasse zugängliche, mittlerweile kostengünstige Plattformchemikalie stellt Glycerol und dessen Folgechemie einen wichtigen Zweig künftiger Bioraffinerien dar, wenn es darum geht, industriell bedeutende Zwischenprodukte, die bislang nur aus fossilen Quellen zugänglich sind, aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen. In einer Bioraffinerie werden Verfahren zur Umwandlung von Biomasse in Brennstoffe, Energie und Chemikalien analog den heutigen Erdölraffinerien vereint [Pag-2007].

Die wichtigsten Umwandlungen des hochfunktionalisierten Glycerols erfolgen durch selektive Oxidation, Hydrierung, Veretherung sowie Veresterung und Acetalisierung. Dabei stellt die gezielte Derivatisierung einzelner OH-Gruppen die wichtigste Herausforderung dar, da sich diese chemisch nicht stark voneinander unterscheiden.

Als wichtiger Zweig der Glycerolwertschöpfungskette innerhalb einer Bioraffinerie könnte sich die Umwandlung zu Synthesegas etablieren. Diese verläuft bei geringeren Temperaturen (225 – 347 °C) als die bislang genutzte Vergasung von Biomasse an einem Palladiumkatalysator und kann energetisch mit einer *Fischer-Tropsch*-Synthese kombiniert werden [Soa-2006]. Diese Kombination ist ausschlaggebend für zukünftige Bioraffinerien, da

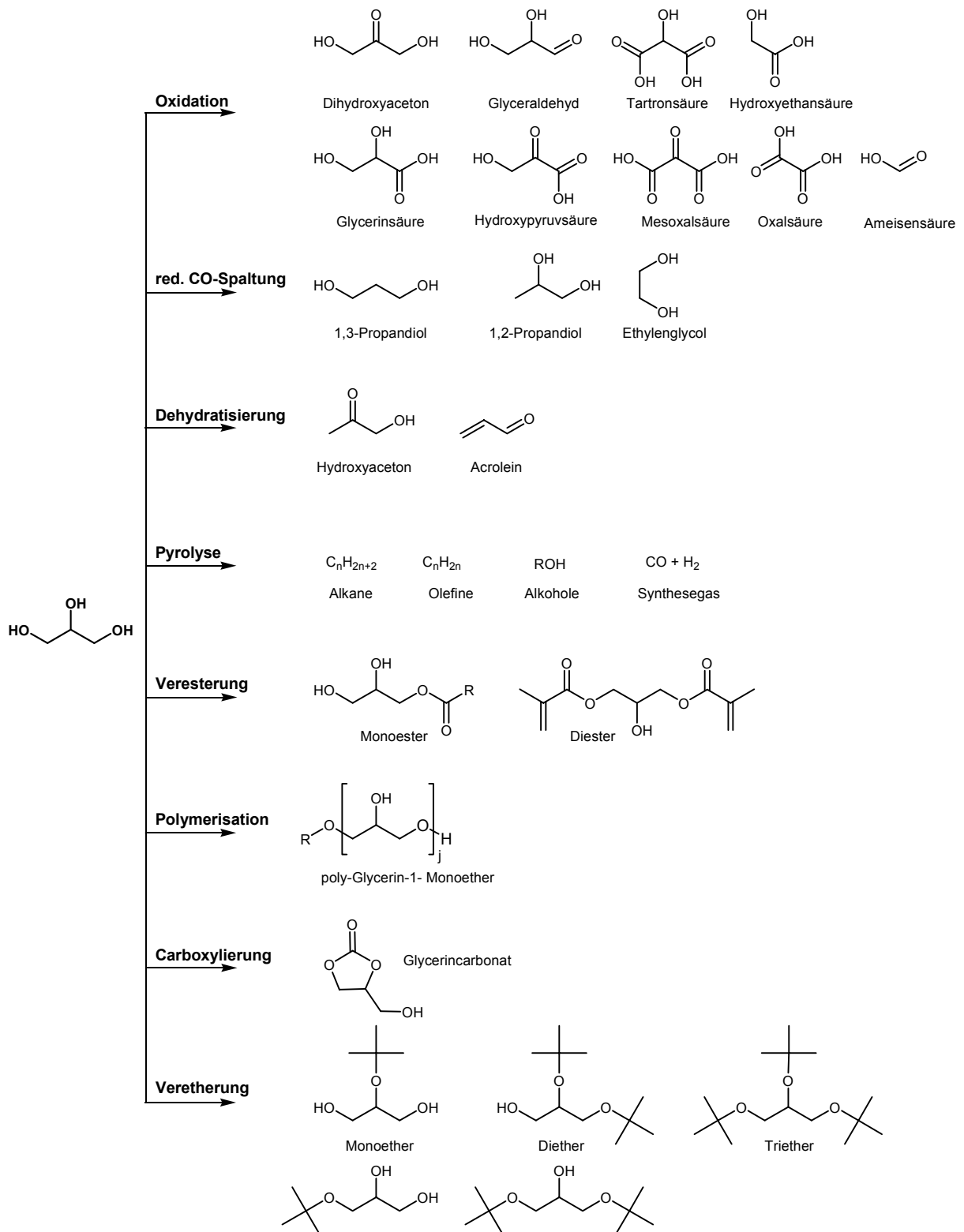
damit direkte Wege zu einer Methanol-Folgechemie oder *Fischer-Tropsch* Produkten eröffnet werden [Pag-2007].

Im Bereich der Kraftstoffzusätze für Diesel und Biodiesel haben sich die Glycerol-*tert*-butylether als Antiklopfmittel etabliert. Diese sind leicht durch Umsetzung mit Isobuten in Gegenwart eines sauren Katalysators zugänglich [Pag-2007].

Die intensivsten Forschungsvorhaben liegen jedoch im Bereich der Oxidationsprodukte sowie der Hydrierungsprodukte 1,2- und 1,3-Propandiol. Eine gute Übersicht über den forschungsintensivsten Bereich der Umwandlung von Glycerol, der selektiven Oxidation, gibt der aktuelle Übersichtsartikel von *Zhou* [Zho-2008]. Hier werden zahlreiche Verfahren zusammengestellt und beschrieben, die eine selektive Oxidation der primären bzw. sekundären OH-Gruppen ermöglichen. Zum Einsatz kommen dabei meist geträgerte Edelmetallkatalysatoren mit Palladium, Platin und Gold. Die wichtigsten Produkte, die aus diesen Oxidationen hervorgehen sind Glycerinsäure (Anwendung in der Synthese von Serin als Metabolit in der Medizin), Hydroxyaceton (Selbstbräuner) und Hydroxypyruvsäure (Präcursor für Serin).

Der Artikel von *Zhou* enthält ebenfalls eine sehr gute Zusammenstellung der Forschungsaktivitäten im Bereich der Propandiole, die sich als bedeutende Ausgangsstoffe der Polymerindustrie etabliert haben [Zho-2008]. Verwiesen sei hier auch auf den Übersichtsartikel von *Corma* [Cor-2007]. Sowohl 1,2-Propandiol, welches als Lösemittel und wichtiger Polymerbaustein Anwendung findet, als auch 1,3-Propandiol, dessen Anwendungsbereich sich außerdem noch auf Klebstoffe, Harze, Verbundwerkstoffe sowie die bekannten Corterra Polmere ausdehnt, sind aus Glycerol einerseits enzymkatalysiert, andererseits durch reduktive C-O Spaltung (Hydrogenolyse) an Multimetallkatalysatoren zugänglich. Zur gezielten reduktiven C-O Spaltung sind bislang jedoch komplizierte Katalysatorsysteme sowie meist hohe Drücke und Temperaturen notwendig und die Selektivitäten zu den Propandiolen sind nicht immer zufrieden stellend [Zho-2008].

Das Schema 2.5-1 soll die derzeit als interessant eingestuften Umwandlungsprodukte des Glycerols zusammenfassend darstellen.



Schema 2.5-1: Schematische Darstellung der etablierten Reaktionen des Glycerols [Zho-2008 - gekürzt].

Glycerincarbonat wird als sehr viel versprechendes Molekül für Gastrennmembranen, Bestandteil von Farben und Lacken sowie als nichtflüchtiges vielseitiges Lösemittel und wegen der guten chemischen Beständigkeit als biologisches Schmiermittel angesehen. Es lässt sich durch Umsetzung eines Dialkylcarbonates mit Glycerol in einer Sequenz aus inter- und intramolekularen Veresterung erhalten [Pag-2007]. Glycidol, das Epoxid des Glycerols, ist aus diesem in hoher Ausbeute im Inneren von Zeolith-A-Poren zugänglich und dient als Komponente zur Herstellung von Epoxydharzen und Polyurethanschäumen. Des Weiteren ist Glycidol zu Polyetherpolymeren (Polyglycerol) polymerisierbar, die für Kosmetika und zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen erforscht werden [Pag-2007].

Die direkte Polymerisation von Glycerol zu Polyglycerolen verläuft bei hohen Temperaturen und unter Basen- oder Salzzusatz. Auch hier liegt die Herausforderung in der gezielten Polymerisation, da die Polyglycerole teilweise partiell noch weiter funktionalisiert werden (z. B. Alkoxypolyglycerole, Polyglycerol-Fettsäureester) [Cor-2007]. Ein Beispiel für solche weiter funktionalisierte Polyglycerole stellen die Fettsäureester dieser Polyglycerole dar, die als nichtionische oberflächenaktive Stoffe als Stabilisatoren oder Dispergiermittel in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie Anwendung finden [Cor-2007].

2.5.1. Dehydratisierung des Glycerols

Die Forschungsergebnisse der Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein werden im folgenden Kapitel getrennt von den anderen bereits erwähnten katalytischen Umwandlungen des Glycerols dargelegt. Der Fokus liegt dabei auf den Forschungsaktivitäten, bei denen keine Heterogenkatalysatoren eingesetzt werden.

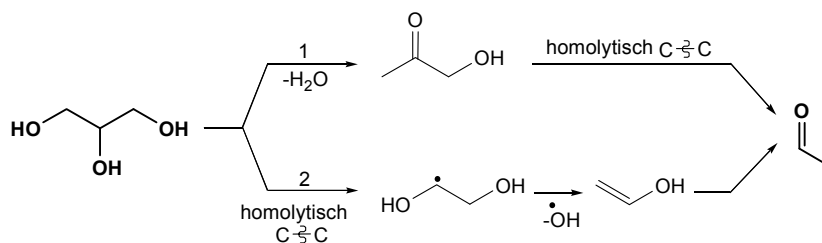
2.5.1.1. Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischen Medien

Die Dehydratisierung von Alkoholen und Polyolen in nah- und überkritischem Wasser ist schon seit längerem Gegenstand der Forschung [Hen-2004, Jun-2006] und für ausgewählte Systeme wie die einfachen Alkohole Ethanol [Xu-1990], 1-Propanol, 2-Propanol [Nar-1989,1990] und *tert*-Butanol [Aki-2002, Xu-1991,1994] sowie die Polyole 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol [Ott-2005, Jun-2006] ausführlich erforscht.

Die Dehydratisierung von Glycerol als Modellsubstanz für die stoffliche Nutzung von Biomasse mit Polyhydroxylfunktionalität wurde bereits 1985 von *Antal et al.* mit Zusatz von

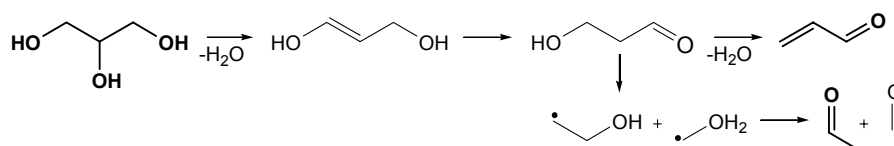
sauren Salzen (NaHSO_4) bei 350 °C und 500 °C untersucht. Hier wurde der Grundstein zum mechanistischen Verständnis gelegt, da bereits über einen ionischen und einen radikalischen Mechanismus in Abhängigkeit des Ionenproduktes des Lösemittels Wasser diskutiert wurde [Ant-1985a,b]. Wenn das Ionenprodukt K_W größer als 10^{-14} ist (350 °C) werden ionische Mechanismen postuliert, die durch Säuren katalysiert werden können, wohingegen bei hohen Temperaturen (500 °C) und kleinem Ionenprodukt ($K_W \ll 10^{-14}$) Radikalreaktionen aufgeführt werden.

Bei 500 °C entstehen außer Acetaldehyd und Acrolein, welche auch bei 350 °C gebildet werden, gasförmige Reaktionsprodukte (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4). Als Reaktionswege für die Entstehung von Acetaldehyd werden drei Wege (Schema 2.5-2) diskutiert. In allen treten homolytische Bindungsbrüche auf.



Schema 2.5-2: Schema der Reaktionswege zu Acetaldehyd nach *Antal* [Ant-1985a].

Der vorgeschlagene Weg 1 wird ausgeschlossen, da beim Einsatz von Acetol (Hydroxyaceton) als Edukt unter gleichen Versuchsbedingungen kein Acetaldehyd, sondern nur gasförmige Produkte nachgewiesen werden können. Weg 2 beschreibt die Bildung von Acetaldehyd komplett über homolytische Bindungsbrüche ohne vorherige Dehydratisierung. Als weitere Möglichkeit zur Bildung von Acetaldehyd wird eine Nebenreaktion ausgehend vom Dehydratisierungsprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd dem Zwischenprodukt der Acroleinbildung über homolytische Bindungsbrüche vorgeschlagen (Schema 2.5-3).



Schema 2.5-3: Schema der Reaktionswege zum Acrolein / Acetaldehyd nach *Antal* [Ant-1985a].

Die Bildung von Acrolein wird über einen ionischen Reaktionsmechanismus angegeben, da NaHSO_4 die Bildung von Acrolein bei 350 °C und hohem Ionenprodukt beschleunigt, bei 500 °C jedoch nicht. Da bei 500 °C, kleinem Ionenprodukt und geringer Dichte radikalische Mechanismen als dominierend angesehen werden, wird geschlossen, dass Acrolein hauptsächlich über ionische Mechanismen gebildet wird. In diesem Zusammenhang wurden auch Säuren auf ihre katalytische Aktivität getestet. Ein Vergleich von 0,01 mol L⁻¹ Schwefelsäure und einer 100 fach konzentrierteren Essigsäure als Katalysatoren für die Dehydratisierung von Glycerol ergab geringere Umsätze mit der Essigsäure [Ant-1987a].

Antal hat neben scH_2O auch scMeOH als Lösemittel eingesetzt, allerdings nicht für die Dehydratisierung von Glycerol. Die Reaktion von 1,3-Dioxolan in scH_2O und scMeOH als Reaktionsmittel ergab unterschiedliche Reaktionsprodukte in den beiden Lösemitteln; dies zeigte, dass Methanol auch als Reaktand das Produktspektrum beeinflusst [Ant-1987a].

Ramayya untersuchte die Dehydratisierungen von Ethanol, Propanol, Ethylenglycol und Glycerol in nah- und überkritischem Wasser mit Schwefelsäurespuren und fand eine selektivitäts- und umsatzsteigernde Wirkung der Säure [Ram-1987, Ant-1987b]. Es wird ebenfalls 3-Hydroxypropionaldehyd als unter Reaktionsbedingungen instabiles Zwischenprodukt angegeben, welches jedoch durch Retroaldoladdition zu Acetaldehyd und Formaldehyd reagieren soll. Er verweist auf frühere Literatur gemeinsam mit *Antal* [Ant-1985] wo zwar auch 3-Hydroxypropionaldehyd als Zwischenprodukt aufgeführt war, die Bildung von Acetaldehyd daraus jedoch nach einem radikalischen Mechanismus beschrieben wurde. Versuche, bei denen aus einem äquimolaren Gemisch aus Acetaldehyd und Formaldehyd als Edukte Acrolein gebildet wurde, konnten den Mechanismus der Aldolkondensation stützen. Crotonaldehyd, das Aldolkondensationsprodukt aus zwei Molekülen Acetaldehyd, wurde ebenfalls gefunden [Ram-1987].

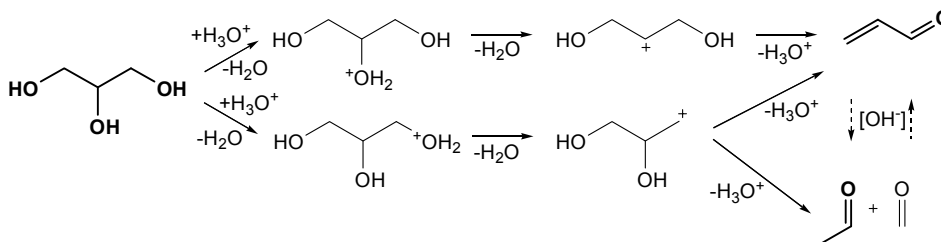
Bei der Dehydratisierung von Glycerol werden Umsätze von 55 % und Selektivitäten zu Acrolein von 86 % erhalten (350 °C; 0,005 mol L⁻¹ H_2SO_4). Die selektivitätssteigernde Wirkung der Säure wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktion von Glycerol zu Acrolein beschleunigt wird, und zusätzlich die Retroaldolreaktion von 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acetaldehyd und damit die Hauptreaktion, die zu Selektivitätsverlust bezüglich Acrolein führt, inhibiert wird [Ant-1987b]. Acetol als Zwischenprodukt (siehe Schema 2.1.2) wird hier ebenfalls für die Bildung von Acetaldehyd durch Versuche ausgeschlossen, da bei dessen

Einsatz als Edukt nur gasförmige Reaktionsprodukte gefunden wurden. Sowohl von *Antal* als auch von *Ramayya* wurde *Hastelloy*[®] C-276 als Reaktormaterial verwendet.

Der Einfluss von Säuren auf die Kinetik der Dehydratisierung von Alkoholen in nah- und überkritischem Wasser wurde im Anschluss ausführlich für viele einfache Alkohole untersucht. [Xu-1990, 1994, Nar-1989, Ani-2003]. Bei der Dehydratisierung von Ethanol in hoher Konzentration in nah- und überkritischem Wasser wird der Abbau des Ethanols durch einen katalytischen Einfluss des Reaktormaterials begründet. Nach erfolgter Passivierung des Reaktors zeigte sich Ethanol ohne Zusatz von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen stabil [Ram-1987].

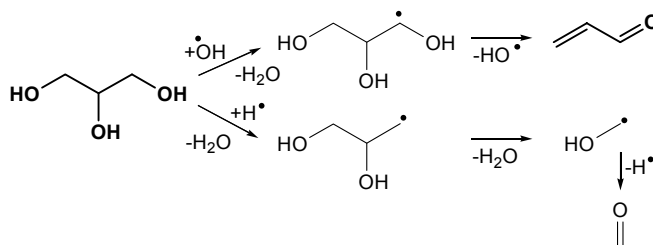
Bühler erstellte 2002 mit Hilfe experimenteller Daten aus einem Edelstahl-Rohrreaktor, die allerdings ohne Zusatz von Katalysatoren erhalten wurden, ein kinetisches Modell für die Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischem Wasser. In dem Modell wird ebenfalls ein ionischer und ein radikalischer Reaktionsmechanismus zugrunde gelegt, wobei ionische Mechanismen im subkritischen Zustand und radikalische im überkritischen Bereich dominieren sollen. Als identifizierte Produkte werden hier Allylalkohol, Acetaldehyd, Methanol, Propionaldehyd, Acrolein, Formaldehyd, Acetaldehyd und die Zersetzungsprodukte CO, CO₂ und H₂ aufgeführt. Aus den Produktverteilungen bei Druck- und Temperaturvariation konnte geschlossen werden, dass Allylalkohol und Methanol Produkte eines radikalischen, Acrolein und Acetaldehyd vorwiegend Produkte eines ionischen Mechanismus sind.

Aus dem vorgestellten ionischen Reaktionsnetz werden die Reaktionen, die zu Acrolein und Acetaldehyd führen dargestellt (siehe Schema 2.5-4) [Büh-2002].



Schema 2.5-4: Reaktionsschema (ionisch) der Reaktionen von Glycerol zu Acrolein und Acetaldehyd nach *Bühler* [Büh-2002].

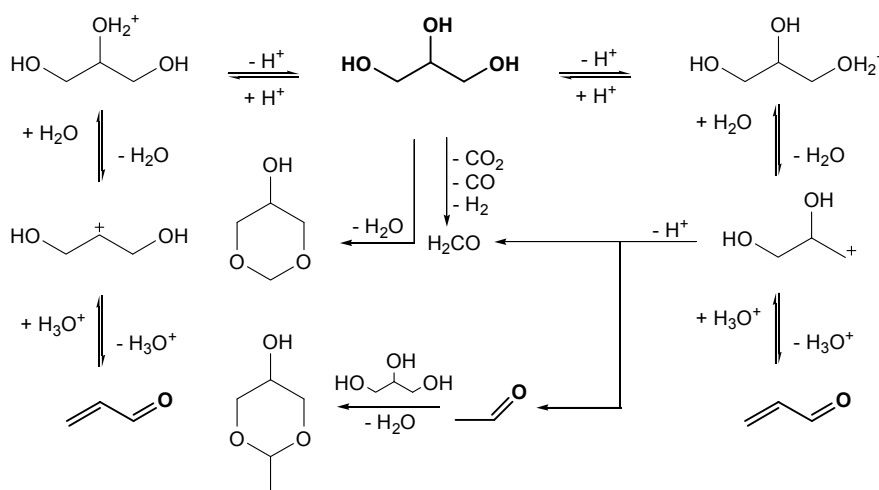
Da *Bühler* viele Versuche bei hohen Temperaturen $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchführte, wird hier auch ein Ausschnitt der vorgestellten radikalischen Reaktionen gezeigt, die zu Acrolein und Acetaldehyd führen sollen (Schema 2.5-5).



Schema 2.5-5: Reaktionsschema (radikalisch) der Reaktionen von Glycerol zu Acrolein und Acetaldehyd nach *Bühler* [Büh-2002].

Er bezog ebenfalls die von *Antal* vorgeschlagene Bildung von Acetaldehyd durch Retroaldolreaktion in seine Modelle und Berechnungen ein. Das verwendete Modell ergab unter dieser Annahme aber zu niedrige Konzentrationen an Acetaldehyd, sodass er das in Schema 2.5-4 gezeigte Modell verwendete. Er ging nicht darauf ein, dass die unterschiedlichen Mechanismen der Bildung von Acetaldehyd bei verschiedenen Reaktionsbedingungen diskutiert werden.

Ott erstellte aus dem bereits von *Bühler* entwickelten Reaktionsschema das folgende vereinfachte ReaktionsSchema 2.5-6 für den ionischen Mechanismus.



Schema 2.5-6: Reaktionsschema für den ionischen Mechanismus von *Ott* auf der Grundlage von *Bühler* modifiziert [Ott-2005].

Nach Ott wird die Dehydratisierung von Glycerol über Oxoniumionen als intermediär auftretende Zwischenstufen dargestellt. Aus den sekundären Oxoniumionen wird lediglich Acrolein gebildet, ausgehend vom primären Oxoniumion wird außerdem Formaldehyd und Acetaldehyd gebildet.

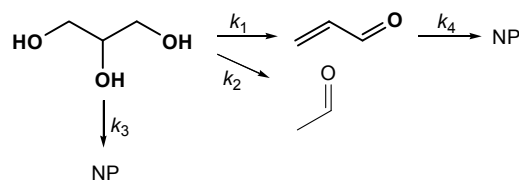
Acetalisierungsreaktionen dieser Produkte mit Glycerol können zu 1,3-Dioxan-5-ol und 2-Methyl-1,3-dioxan-5-ol führen. Diese können nur über einen ionischen Mechanismus beobachtet werden. Die Bildung von Methanol wird durch Zersetzung von Glycerol zu zwei Äquivalenten Formaldehyd einem Äquivalent Methanol erklärt [Ott-2005].

Die Dehydratisierung primärer und sekundärer Alkohole wird von anderen Forschergruppen meist über kinetische Modellierung mit konzertierten E_2 -Mechanismen wiedergeben [Xu-1991, Nar-1990]. Lediglich für die Dehydratisierung von *tert*-Butanol wurden von Xu Carbeniumionen als Zwischenstufen innerhalb eines E_1 -Mechanismus vorgeschlagen [Xu-1997].

Ott stellt ebenfalls ein auf der Basis von Bühler modifiziertes radikalisches Reaktionsnetz vor, welches für den überkritischen Zustand angenommen wird. Dabei werden teilweise die gleichen Produkte wie im ionischen Reaktionsnetz erhalten [Ott-2005]. Ott konnte mit Zusatz von katalytischen Mengen Zinksulfat (470 ppm (g g^{-1})) als Katalysator mit Selektivitäten zu Acrolein von 75 % bei 50 % Umsatz ($A = \text{ca. } 40 \%$), 360 °C und 25 MPa in einem Strömungsrohr (Edelstahl 1.4401) ähnliche Ergebnisse wie Ramayya ($A = 47 \%$) und Antal mit Säure erhalten [Ant-1985, Ram-1987, Ott-2006a]. Er ermittelte im Bereich von 300 - 360 °C eine Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von Glycerol von $140 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit 790 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat [Ott-2006a]. Bühler erhielt bei hohen Temperaturen für die radikalische Reaktion (450 – 480 °C; ohne Katalysator) eine Aktivierungsenergie von 150 kJ mol^{-1} , bei geringeren Temperaturen (ca. 350 – 440 °C) konnte er keine Arrhenius Abhängigkeit bestätigen [Büh-2002].

Die umsatz- und selektivitätssteigernde Wirkung von Salzen bei Dehydratisierungen in nah- und überkritischen Medien wurde schon vielfach beobachtet [Bic-2005, Ott-2005]. Diskutiert werden in diesem Zusammenhang Säure-Base Effekte [Dai-2004], Komplexbildung durch Lewis-acide Ionen [Hen-2004, Ott-2005, Bic-2005] sowie Effekte des Elektrolyten auf die Struktur des Lösemittels (Käfigeffekte) und daraus hervorgehende Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

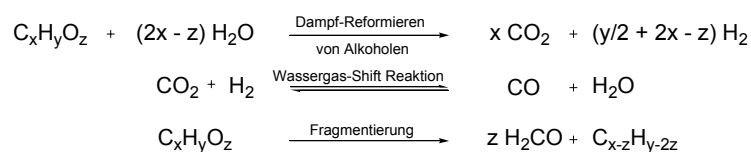
Watanabe nutzte sowohl Batch-Experimente (Reaktormaterial: Edelstahl SS 316) für lange Verweilzeiten als auch kontinuierliche Verfahren in einem Strömungsrohr (Reaktormaterial: Edelstahl SS 316), um die Selektivität zu Acrolein unter Protonenkatalyse zu optimieren. In überkritischem Wasser bei 400 °C und 34,5 MPa erhielt er mit Zusatz von 5 mmol L⁻¹ Schwefelsäure 80 % Selektivität zu Acrolein bei 90 %-igem Glycerolumsatz. Es ergab sich ein ähnliches Produktspektrum wie bei *Bühler*. Mit den experimentellen Daten stellte er ein einfaches Reaktionsmodell mit zunächst vier Reaktionen auf (Schema 2.5-7), um die Kinetik zu ermitteln: Dehydratisierung zu Acrolein (k_1), C-C Bindungsbruch zu Acetaldehyd (k_2) und andere nicht spezifizierte Abreaktionen (k_3) sowie die Abreaktion des Acroleins zu Nebenprodukten (k_4) [Wat-2007].



Schema 2.5-7: Reaktionsschema der Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischem Wasser nach *Watanabe* [Wat-2007].

Es zeigte sich, dass im unkatalysierten Fall die Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion von Acrolein stets größer war, als die der Bildungsreaktion aus Glycerol. Mit H₂SO₄ (1 - 5 mmol L⁻¹) wird die Geschwindigkeitskonstante der Acroleinbildungsreaktion ab einer Temperatur von 623 K größer als die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion. Im überkritischen Zustand ist somit nach *Watanabe* eine stärkere Akkumulation des Acroleins möglich [Wat-2007].

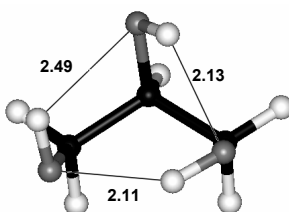
Bei der Umsetzung von Alkoholen in SCW können Dampf-Reformierung des Alkohols, Wassergas-Shift-Reaktion und Fragmentierungen als Nebenreaktionen auftreten. Durch die Wasserstoffbildung beim Dampf-Reformieren lässt sich auch das Auftreten von Hydrier- und sich daraus ergebenden Folgeprodukte wie Propionaldehyd erklären.



Schema 2.5-8: Dampf-Reformierung von Alkoholen, Wassergas-Shift Gleichgewicht und Fragmentierungen.

2.5.1.2. Theoretische Studien zur Dehydratisierung von Glycerol in der Gasphase

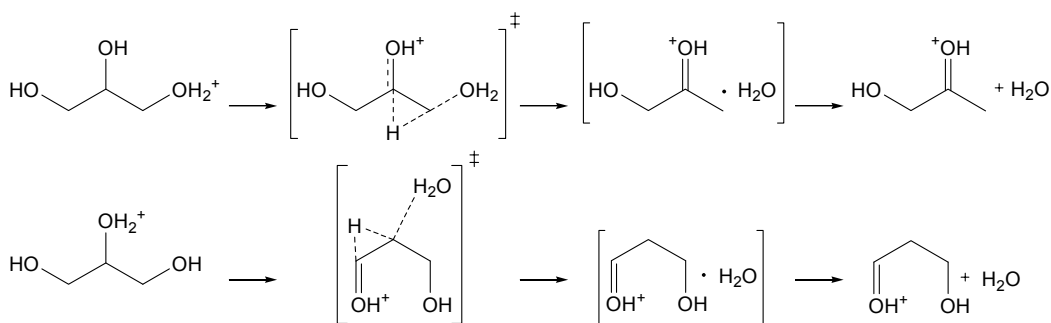
Nimlos erstellte umfangreiche quantenmechanische Rechnungen über die Dehydratisierung von protoniertem und neutralem Glycerol in der Gasphase [Nim-2006]. Ausgehend von dem stabilsten Konformer des Glycerols, einer zyklischen Struktur mit drei Wasserstoffbrückenbindungen, als Bezugspunkt (vgl. Schema 2.5-9) wurden Energien für die potentiellen Übergangszustände zu den Dehydratisierungs- und Fragmentierungsprodukten sowie Aktivierungsenergien berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen wurden mit solchen aus massenspektrometrischen Untersuchungen verglichen [Cal-2001, Nim-2006].



Schema 2.5-9: Ausgangszustand des Glycerols für die Berechnungen von *Nimlos et al* [Nim-2006, Cal-2001].

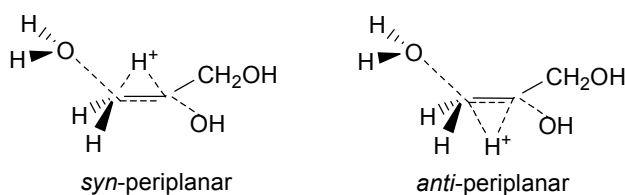
Für neutrales Glycerol ergeben sich zwei Dehydratisierungsmechanismen, die beide (1,2- und 1,3-Dehydratisierung) mit hohen Energiebarrieren von 70,9 und 65,2 kcal mol⁻¹ berechnet werden. Für die Dehydratisierung von protoniertem Glycerol sind die Energiebarrieren mit 20 - 25 kcal mol⁻¹ wesentlich geringer. Es werden hier Hydrid-Transfer (Pinacolumlagerung), pericyclische- oder Substitutionsreaktionen diskutiert, die zusammengefasst in Schema 2.5-14 dargestellt sind.

Acrolein entsteht lediglich bei den Hydrid-Transfer Mechanismen. Diese sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. Die Dehydratisierung von protoniertem Glycerol verläuft normalerweise über eine Pinacolumlagerung, bei der der Austritt eines Wassermoleküls an der Stelle der Protonierung vom gleichzeitigen Hydridshift zum entstehenden Carbeniumion begleitet wird (siehe auch Schema 2.5-11). Bei der terminalen Protonierung entsteht nach der Pinacolumlagerung protoniertes Hydroxyaceton, bei Protonierung an der sekundären Hydroxylgruppe gelangt man über das Intermediat 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein (Schema 2.5-10).



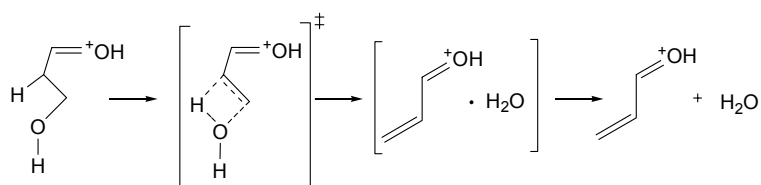
Schema 2.5-10: Reaktionen des Glycerols nach terminaler bzw. *sek*-OH Protonierung – Wege zum protonierten Hydroxyacetone und zum protonierten 3-Hydroxypropionaldehyd nach *Nimlos* [Nim-2006].

Die Übergangszustände für den Hydrid-Transfer können *syn*- oder *anti*-periplanare Konformationen aufweisen (Schema 2.5-11): Der Hydrid Transfer erfolgt entweder auf der gleichen Seite wie der Austritt von Wasser (*syn*-), oder auf der anderen (*anti*-periplanar). Es hat sich gezeigt, dass die möglichen Konformeren der *anti*-periplanaren Anordnungen energetisch günstiger als die entsprechenden der *syn*-periplanaren liegen.



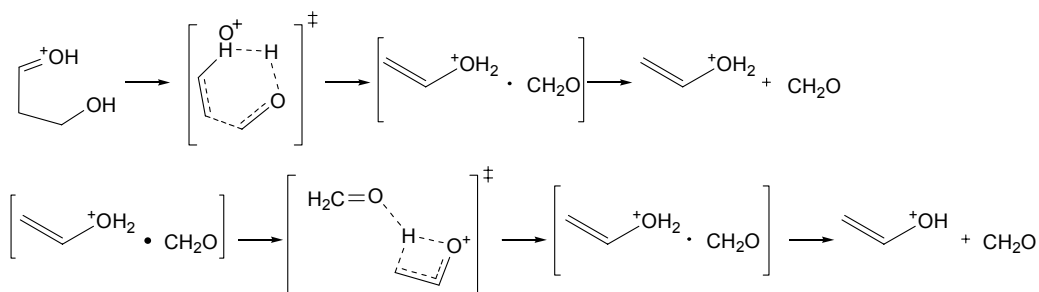
Schema 2.5-11: Übergangszustände des Hydrid Transfers: *syn*- und *anti*periplanarer Übergangszustand der Dehydratisierung von Glycerol nach Protonierung an C-2 und Bildung von 3-Hydroxypropionaldehyd nach *Nimlos* [Nim-2006].

Nur aus dem protonierten 3-Hydroxypropionaldehyd kann protoniertes Acrolein durch Dehydratisierung (bzw. Substitution) entstehen (Schema 2.5-12).



Schema 2.5-12: Reaktion des 3-Hydroxypropionaldehyd zu protoniertem Acrolein (Gasphase) nach *Nimlos* [Nim-2006].

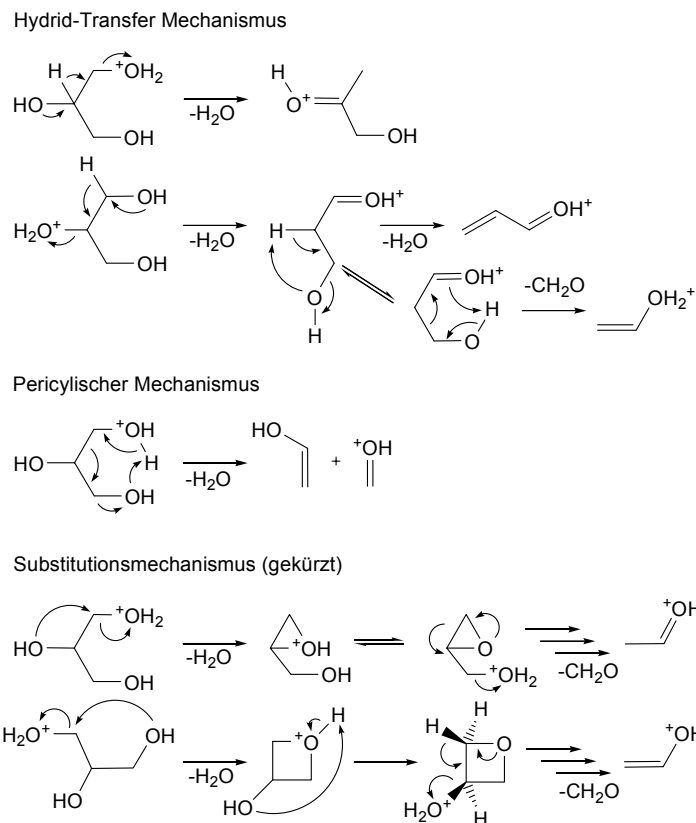
Der protonierte 3-Hydroxypropionaldehyd kann durch Verlust von Formaldehyd in protonierten Vinylalkohol übergehen (stark endotherm), der dann zu Acetaldehyd tautomerisiert (Schema 2.5-13).



Schema 2.5-13: Bildungsmechanismus (Gasphase) von Acetaldehyd aus 3-Hydroxypropionaldehyd nach *Nimlos* [Nim-2006].

Bei den von *Nimlos* vorgestellten Mechanismen handelt es sich um Ergebnisse von quantenmechanischen Berechnungen (Methode: CBS-QB39) in der Gasphase, die durch massenspektrometrische Versuche gestützt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die daraus berechneten Energien sowie die Mechanismen nicht direkt in die fluide Phase übertragen werden können. Die vorgestellten Mechanismen, die damit verbundenen Übergangszustände sowie die dazugehörigen Energien dienen lediglich als Anhaltspunkte dafür, welche Reaktionen wahrscheinlicher als andere sind.

Das Schema 2.5-14 zeigt zusammenfassend den Hydrid-Transfer Mechanismus, einen pericyclischen und die verkürzten Substitutionsmechanismen nach *Nimlos* in der Gasphase. Letztere verlaufen über Oxiran- oder Oxetan-Intermediate, die ihrerseits erneut Wasser oder Formaldehyd abspalten. Als Produkte ergeben sich Vinylalkohol, Acetaldehyd und Formaldehyd.



Schema 2.5-14: Zusammenfassung der Reaktionsmechanismen nach *Nimlos* in der Gasphase [Nim-2006].

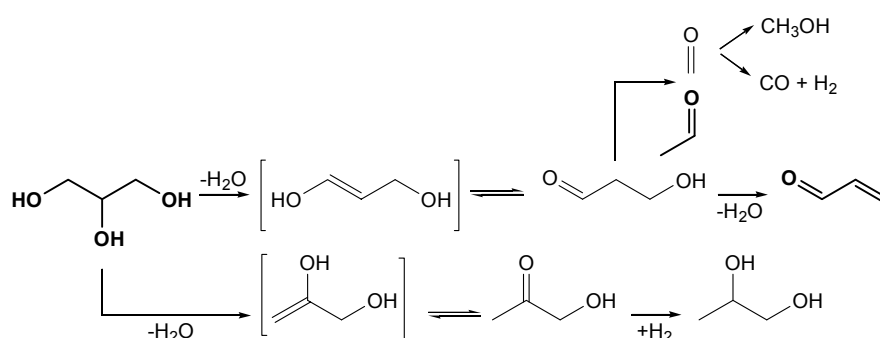
2.5.1.3. Dehydratisierung von Glycerol an Heterogenkatalysatoren

Im folgenden Abschnitt werden Beispiele für die Dehydratisierung von Glycerol an Festphasenkatalysatoren gegeben. Allerdings ist diese Zusammenstellung nicht umfassend, da die Reaktionen an Heterogenkatalysatoren nicht im direkten Zusammenhang mit denen unter Homogenkatalyse hinsichtlich der Mechanismen und Reaktionen stehen. Dennoch stellen die mechanistischen Überlegungen an Festphasenkatalysatoren Anregungen für Mechanismen in homogener Phase dar, und werden deshalb exemplarisch vorgestellt.

Sato untersuchte die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein an verschiedenen Heteropolysäuren auf Silica. Die Selektivität hängt sowohl von der Art der Polysäure als auch der Porengröße ab. Mit Silicowolframsäure auf Silica mit Mesoporen von 10 nm ergab sich eine Selektivität von ca. 85 % bei Normaldruck und 275 °C. (10 %-ige wässrige Glycerollösung in einem Festbettreaktor) [Sat-2007].

Chai konnten zeigen, dass für die Gasphasendehydratisierung von Glycerol zu Acrolein an sauren Festphasenkatalysatoren solche am besten geeignet sind, die eine Säurestärke

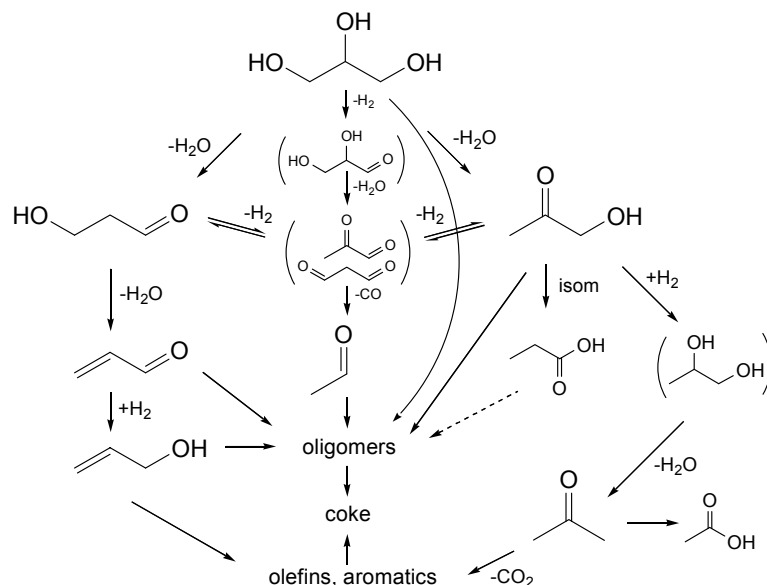
(gemessen als *Hammett* Azidität) von $-8,2 \leq H_0 \leq -3,0$ haben. Dabei wird amorphes Nb_2O_5 , calciniert bei 350 – 400 °C auf Grund von besonders vielen stark sauren Zentren als guter Katalysator hervorgehoben. Bei größerer Säurestärke tritt vermehrt Verkokung des Katalysators und damit geringere Selektivität zu Acrolein auf. Basische Festphasenkatalysatoren erwiesen sich als nicht geeignet. Beim Vergleich zwischen *Brönstedt*-aciden Katalysatoren und *Lewis*-aciden Katalysatoren zeigten sich erstere aktiver. Es werden zwei Mechanismen diskutiert, um die entstandenen Haupt- und Nebenprodukte zu erklären: der gewünschte, der über 3-Hydroxypropionaldehyd als Zwischenprodukt zu Acrolein führt, der zweite über Hydroxyacetone zu 1,2-Propandiol (Schema 2.5-15) [Cha-2007 a, b].



Schema 2.5-15: Schematische Darstellung der Mechanismen der Glyceroldehydratisierung an Heterogenkatalysatoren nach *Chai* [Cha-2007 a].

3-Hydroxypropionaldehyd wird als unter Reaktionsbedingungen sehr instabiles Zwischenprodukt beschrieben, welches durch Dehydratisierung zu Acrolein reagieren kann, oder sich durch Retroaldolreaktion zu Acetaldehyd und Formaldehyd zersetzt. Die Zersetzung des Formaldehyds liefert über eine Disproportionierung Methanol und Ameisensäure durch weitere Zersetzung auch CO und H_2 [Cha-2007 a].

Corma et al. untersuchte die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein an Zeolithen bei Temperaturen bis 500 °C und stellte daraus ein in Teilen unterschiedliches Reaktionsnetz zu vielen anderen Forschungsgruppen auf (z. B. Cha-2007). Bestätigt wird auch hier die Dehydratisierung von Glycerol über zwei Hauptpfade, den an Zeolithen geringer ausgeprägten über Acetol und den zu Acrolein führenden Hauptweg (Eliminierung der *sek.* Hydroxylgruppe) über 3-Hydroxypropionaldehyd. Für Acetaldehyd wird hier allerdings auch ein Bildungsmechanismus aus Glycerol direkt bzw. auch aus Acetol über intermediäre auftretende Diketone postuliert (siehe Schema 2.5-16) [Cor-2008].



Schema 2.5-16: Reaktionsnetz der Glyceroldehydratisierung nach *Corma* [Cor-2008].

Corma erhielt Selektivitäten zu Acrolein von 58 – 62 % bei Temperaturen von 290 – 350 °C. Die Cokebildung wird hier über olefinische und aromatische Nebenprodukte sowie über Oligomere der primären Hauptprodukte, Acrolein, Acetaldehyd, Acetol und andere erklärt [Cor-2008].

Gasphasenpyrolyse von Glycerol bei 650 – 700 °C ergab als primäre Hauptprodukte Kohlenmonoxid, Acetaldehyd und Acrolein, welche sich unter diesen drastischen Bedingungen durch radikalische Mechanismen weiter zu CO, Ethylen, Methan und Wasserstoff zersetzen [Ste-1983].

Es sind zahlreiche Patente bekannt, die die Bildung von Acrolein aus Glycerol meist heterogen katalysiert in der Gasphase beschreiben.

Ein älteres Patent der *Schering Karlbaum* von 1930 beschreibt die Bildung von Acrolein wenn Glycerol Dämpfe bei ausreichend hoher Temperatur über Salzen von Säuren mit mindestens drei aciden Protonen wie z. B. H_3PO_4 geleitet werden. Nach fraktionierter Destillation werden Ausbeuten größer 75 % erhalten [Sch-1930, FR 695931].

In US 2558 520 der *US Ind. Chemicals Inc.* (1951) wird die Produktion von Acrolein in einer Öl-Katalysatormischung (85 % H_3PO_4 auf Al_2O_3) in der Gas- und Flüssigphase dargelegt [Hoy-1951].

Dubois (WO 2006/087083-84) berichtet in zwei neueren Patentschriften über die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein an Festphasenkatalysatoren unter Zusatz von molekularem Sauerstoff zur Reduzierung des entstehenden Koks, die sich auf das Patent der *Degussa* von 1995 [Neh-1994, US 537720] stützen [Dub-2006 a, b]. Darin wird die Dehydratisierung in der Gas- und Flüssigphase an sauren Festphasenkatalysatoren beschrieben, die über ihre *Hammett* Acidität ($-8,2 < \text{H}_0 < +2$) definiert werden. Als Katalysatoren eignen sich dafür natürliche und künstliche Zeolithe sowie Al_2O_3 und TiO_2 als Träger mit Beschichtungen von z. B. H_3PO_4 und Heteropolysäuren. Während in der Gasphase 100 % Umsatz an Glycerol erhalten werden, wird in der Flüssigphase ein Umsatz kleiner 25 % angestrebt, da mit größerem Umsatz die Selektivität abnimmt [Neh-1994, US 537720].

Neben Acrolein bilden sich bei der Dehydratisierung an solchen Festphasenkatalysatoren Hydroxypropanon, Aceton, Propionaldehyd sowie Glycerolpolykondensationsprodukte, Phenole und Polyaromaten als Nebenprodukte. Vor allem die letztgenannten Phenole und Aromaten führen zur Cokebildung und damit zu einem Aktivitätsverlust an den Katalysatoren. Aber auch die anderen Nebenprodukte führen zu hohen Aufarbeitungskosten bei der fraktionierten Abtrennung von Acrolein. Durch den Zusatz von molekularem Sauerstoff kann die Nebenproduktbildung der durch Hydrierung der Dehydratisierungsprodukte (Propionaldehyd, Aceton) gebildeten Nebenprodukte sowie auch der Coke verursachenden Substanzen Phenol und Polyaromaten erheblich verringert werden [Dub-2006 a, b]. Bei *Dubois* werden Verfahrensvorschläge präsentiert, wie sich die endotherme Dehydratisierung und die exotherme Cokeabbrennung in der Flüssig- und Gasphase an gekoppelten Fließbettreaktoren bzw. in Plattenwärmetauscherreaktoren verbinden lassen [Dub-2006 a, b, WO 2006087083-4]. Dabei kommen Katalysatoren zum Einsatz die eine geringere *Hammett* Azidität ($-18 < \text{H}_0 < -9$) als die in US 537720 verwendeten aufweisen. Maximale Ausbeuten an Acrolein, die in den Beispielen aufgeführt wurden, lagen bei 50 - 60 %.

In DE 102005028624 werden Verfahrensvorschläge präsentiert, wie sich die Acroleinherstellung aus Glycerol und die Gewinnung von wasserabsorbierenden Polyacrylaten aus der nachfolgenden Oxidation des Acroleins zu Acrylsäure verbinden lassen. Als

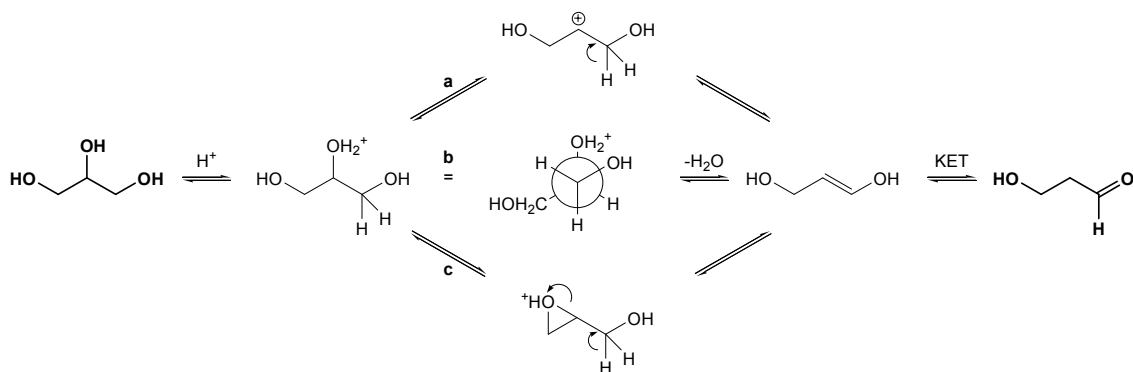
Katalysatoren werden feste saure Katalysatoren, aber auch anorganische Säuren wie Phosphor-, Schwefel und Borsäure aufgeführt [Bub-2006, DE 102005028624].

Auf Grund größtenteils fehlender Detailinformationen bezüglich der Reaktionsparameter sowie bezüglich der Ergebnisse der den Patenten zu Grunde liegenden Versuche wird hier auf eine ausführlichere Beschreibung der Patente verzichtet.

Parallel zur Dehydratisierung zu Acrolein wird auch die Dehydratisierung von Glycerol zu Acetol (Hydroxyaceton), aus dem durch direkte Hydrierung 1,2-Propandiol gebildet wird, an zahlreichen metallischen Katalysatorsystemen untersucht. Ein Verfahren zur Gewinnung von 1,2-Propandiol über das genannte Zwischenprodukt Acetol durch Reaktivdestillation an zahlreichen metallischen Katalysatorsystemen unter milden Bedingungen stellt *Chiu* vor [Chi-2006]. Bei *Miyazawa* werden Reaktionsmechanismen der Dehydratisierung von Glycerol an Ruthenium-, Platin- und Palladiumsystemen sowie sauren Ionentauschern und direkter Hydrierung der Zwischenprodukte Acetol und 3-Hydroxypropionaldehyd zu 1,2- und 1,3-Propandiol diskutiert [Miy-2006]. Ruthenium auf Kohle führte zur Bildung von 1,3-Propandiol, welches über das Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd entsteht. Bei Zugabe von Amberlite als Cokatalysator wird 1,2-Propandiol erhalten, dessen Bildung über das Zwischenprodukt Acetol (Hydroxyaceton) erklärt wird (Angriff von H^+ als aktive Spezies an der *prim.* Hydroxylgruppe).

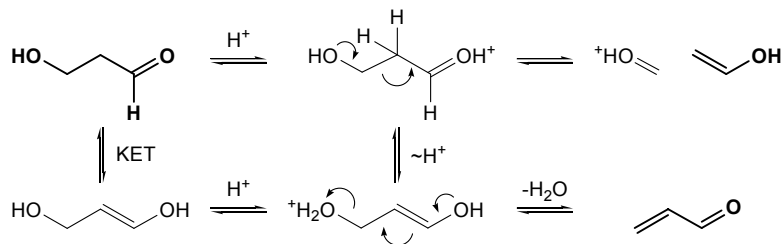
2.5.1.4. Zusammenfassung und Mechanismusvorschlag für die Glyceroldehydratisierung

Aus den Literaturvorschlägen bezüglich der Mechanismen und Reaktionswege werden hier die Reaktionsmechanismen zur Dehydratisierung von Glycerol präsentiert, die dieser Arbeit und den Argumentationen darin zu Grunde liegen (siehe Schema 2.5-17). Eine E_1 -Eliminierung des Glycerols (Weg a) über ein freies Carbeniumion wird nach den Literaturerkenntnissen als unwahrscheinlich angesehen. Die E_2 -Eliminierung (Weg b) verläuft über eine zur Eliminierung der protonierten *sek.* OH-Gruppe konzertierte Ausbildung einer Doppelbindung. Eine weitere Möglichkeit wäre eine intramolekulare Substitution über eine Epoxidzwischenstufe (Weg c). Alle Möglichkeiten führen zum gleichen Zielprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd, welches aus dem Enol durch Keto-Enol-Tautomerie gebildet wird.



Schema 2.5-17: Schema des vorgeschlagenen Mechanismus der Glyceroldehydratisierung mit Zusatz von Schwefelsäure in nah- und überkritischen Lösemitteln.

Die Bildung von Acrolein aus 3-Hydroxypropionaldehyd erfordert eine zweite Abspaltung von Wasser (Schema 2.5-18). Die Bildung von Acetaldehyd als Hauptnebenprodukt wird über die Retroaldoladdition aus 3-Hydroxypropionaldehyd angenommen.



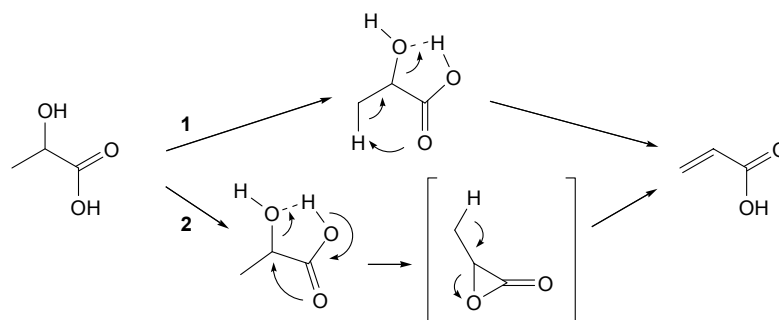
Schema 2.5-18: Schema der Bildung von Acrolein und Acetaldehyd aus 3-Hydroxypropionaldehyd.

Radikalische Mechanismen zur Bildung von Acetaldehyd z. B. direkt aus Glycerol wie von *Bühler* vorgeschlagen oder Mechanismen über das Acetol (Hydroxyaceton), wie von *Corma* vorgeschlagen, werden unter den Versuchsbedingungen nicht als vorherrschend angesehen [Büh-2002, Cor-2008].

Laut Literatur führt Protonierung und Eliminierung der *prim.* OH-Gruppe, wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, lediglich zur Bildung des Nebenproduktes Acetol (Hydroxyaceton), während die Eliminierung der protonierten *sek.* OH-Gruppe zu 3-Hydroxypropionaldehyd und Acrolein führt. Dies entspräche einer Reaktion gemäß einem E_2 -Mechanismus. Je nach Reaktionsbedingungen wird entweder an der thermodynamisch stabileren *sek.* Hydroxylgruppe oder an der statistisch bevorzugten *prim.* Hydroxylgruppe protoniert. In dieser Arbeit wurde mit Säurezusatz Acrolein als Hauptprodukt erhalten, welches durch Eliminierung der *sek.* OH-Gruppe über das Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd

gebildet wird, Acetol (Hydroxyacetone) konnte lediglich bei einigen Versuchen vermutet, jedoch nicht bewiesen werden. Zu erklären wäre dies über eine starke Bevorzugung der thermodynamischen Protonierung an der sekundären Hydroxylgruppe.

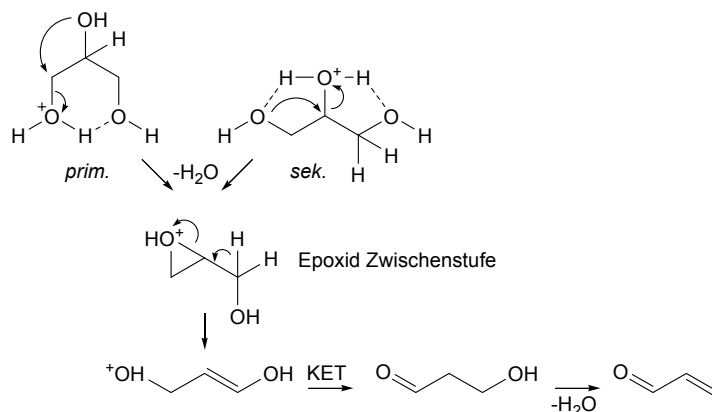
Antal et al. formulierten für die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure ebenfalls zwei Mechanismen; über eine konzertierte E_2 -Eliminierung und über eine zyklische α -Lacton-Zwischenstufe. Beim ersten erfolgt ein Angriff des Carbonylsauerstoffs auf das β -H unter gleichzeitiger Eliminierung der OH-Gruppe, die über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zur Carboxylgruppe gefördert wird (vgl. Schema 2.5-19).



Schema 2.5-19: Mechanismus der Milchsäuredehydratisierung nach *Antal*/[Ant-1989].

Beim Mechanismus über das α -Lacton (2) greift der Carbonylsauerstoff nukleophil an C-2 an, während die wiederum durch die Wasserstoffbrückenbindung zur Carboxylgruppe geschwächte C-O Bindung gebrochen wird (vgl. Schema 2.5-19). Durch die Ergebnisse von Versuchen mit anderen β - und γ -Lactonen wird von ihnen für die Dehydratisierung von Milchsäure der Mechanismus über das zyklische α -Lacton favorisiert [Ant-1989], der Mechanismus über eine E_2 -Eliminierung wird jedoch nicht ausgeschlossen.

Parallele Überlegungen bezüglich eines Mechanismus für die Dehydratisierung von Glycerol über eine Epoxid-Zwischenstufe zeigen auf, dass hier durch Protonierung an beiden Stellen (*prim.* bzw. *sek.* OH-Gruppe) das intermediäre Epoxid gebildet werden kann (vgl. Schema 2.5-20). Die gezeigten Strukturen für protoniertes Glycerol in Schema 2.5-20 werden nach *Nimlos et al.* als solche mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen angenommen [Nim-2006].



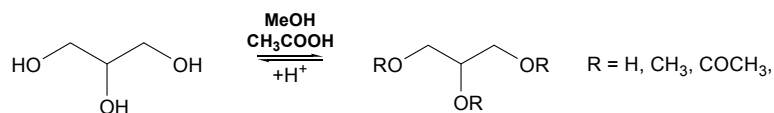
Schema 2.5-20: Mechanismusvorschlag für die Glyceroldehydratisierung über eine Epoxid- Zwischenstufe.

Diese beidseitige Bildungsmöglichkeit des entsprechenden Epoxids würde erklären, warum in nah- und überkritischen Medien mit Säurezusatz fast nur Acrolein gebildet wird. Gestützt wird diese Annahme von der Tatsache, dass *Nimlos et al.* für die unterschiedlichen Hydroxylgruppen von Glycerol in der Gasphase nahezu identische Protonenaffinitäten vorhersagen (*prim.* zu *sek.*: 194,8 kcal mol⁻¹ zu 195,4 kcal mol⁻¹) [Nim-2006]. Wenn dies in die flüssige Phase übertragen werden kann, würde damit nach einem *E₂*-Mechanismus Acrolein nicht als klares Hauptprodukt erwartet werden. Eine *E₂*-Eliminierung kann aber auch hier nicht ausgeschlossen werden.

2.5.2. Reaktionen des Glycerols in Methanol, Aceton und Essigsäure

Außer den bereits in der Literaturübersicht genannten Nebenprodukten (Acetaldehyd, Formaldehyd, Propionaldehyd, Allylalkohol, Methanol und gasförmigen Produkten) kann es beim Einsatz der hier verwendeten organischen Lösemittel-Wassergemische zu vielfältigen weiteren Nebenreaktionen kommen. Nebenreaktionen des Eduktes Glycerols mit den Lösemittelmolekülen, Reaktionen der Produkte wie Acrolein und Acetaldehyd mit den Lösemitteln sowie Reaktionen der Lösemittelmoleküle untereinander. Die möglichen Reaktionen des Hauptproduktes Acrolein mit den Lösemitteln werden in Kapitel 2.6 behandelt. Da es sich dabei stets um Gleichgewichte handelt, ist nicht auszuschließen, dass die Bedingungen der verwendeten Analytik diese beeinflussen. Die möglichen Reaktionen des Glycerols mit den Lösemitteln sollen hier auf Grund der Parallelen untereinander nur kurz skizziert werden.

Glycerol kann an allen drei OH-Gruppen oder nur teilweise mit Alkoholen (z. B. Methanol) verethert und mit Carbonsäuren (z. B. Essigsäure) verestert werden. Es bilden sich dabei die Isomere der Mono- und Diether- (bzw. ester) und die Triether- (bzw. ester) (vgl. Übersicht Schema 2.5-21).



Schema 2.5-21: Schematische Darstellung der Reaktionen des Glycerols mit den Lösemitteln Methanol und Essigsäure.

Vor allem die Essigsäureester des Glycerols sind von industrieller Bedeutung. Monoacetin (Glycerolmonoethylester) findet Anwendung in der Herstellung von Explosivstoffen, Diacetin (Glyceroldiethylester) und Triacetin (Glyceroltriethylester) werden als Weichmacher für Zigarettenfilter und als Bindemittel in festen Raketentreibstoffen eingesetzt. Die Methanolether sind nicht von industrieller Bedeutung. Im Lösemittel Aceton ist eine Acetalisierung des Glycerols zum Solketal an benachbarten OH-Gruppen möglich [Jun-1991].

Die tatsächlich nachgewiesenen Spezies werden bei den Ergebnissen in den verschiedenen Lösemitteln aufgeführt. Reaktionen der Produkte untereinander, bzw. der Produkte mit dem Glycerol sind auf Grund der geringen Konzentrationen eher unwahrscheinlich.

2.6. Acrolein

2.6.1. Herstellung und Verwendung von Acrolein

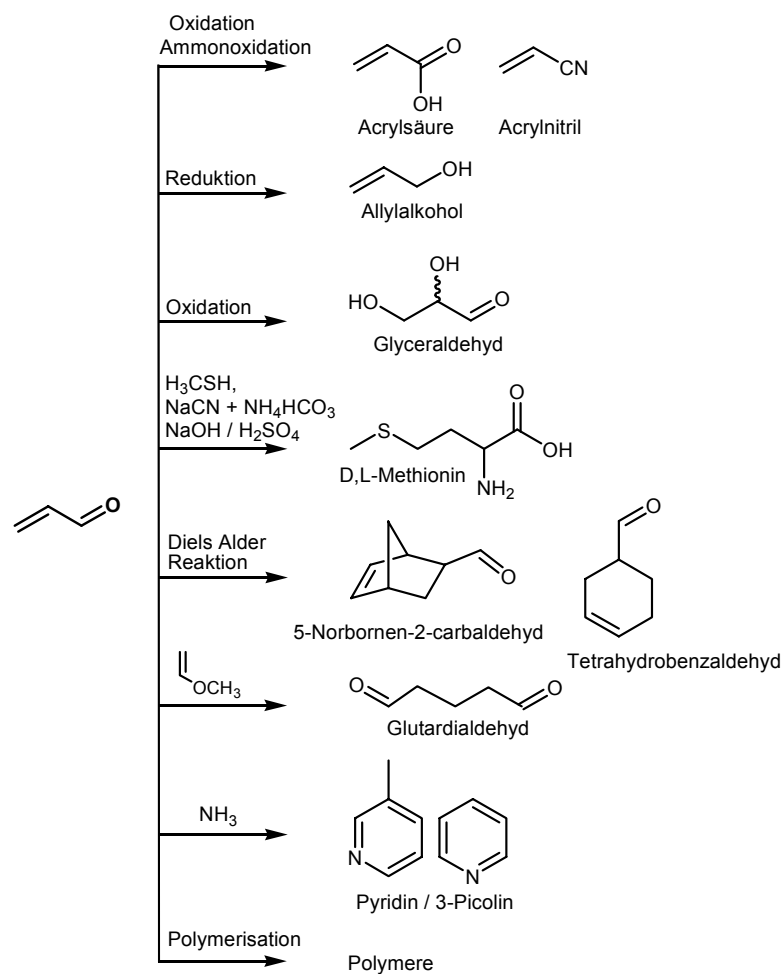
Acrolein ist der einfachste ungesättigte Aldehyd und ist auf Grund seiner hohen Reaktivität und hohen Funktionalisierung ein bedeutendes Zwischenprodukt in der chemischen Industrie. Acrolein wird derzeit großtechnisch durch Gasphasenoxidation von Propen mit Luft an multi-Komponenten Metalloxid-Katalysatoren auf Basis von Molybdän und Bismut bei 300 - 400 °C und 1,5 - 2,5 bar hergestellt. Ältere Verfahren nutzten Kupferoxid-Katalysatorsysteme, die jedoch auf Grund der geringen Propylenumsätze von den ständig verbesserten Bismut-Molybdän Mischoxidkatalysatoren abgelöst wurden. Diese liefern heute bei 97 % Umsatz ca. 90 % Acrolein. Ebenso nur noch von historischem Interesse ist das von der *Degussa* 1942 als erstes kommerzielles Verfahren zur Acroleinherstellung etablierte Verfahren, welches auf der Gasphasenkondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd an Silikat-katalysatoren beruht. Der größte Anteil des heute produzierten Acroleins wird ohne Isolierung direkt weiter zu Acrylsäure oxidiert. Die wichtigste Weiterverarbeitungsrouten des isolierten Acroleins ist die Herstellung von D,L-Methionin als Futtermittelzusatz.

Die folgende Übersicht gibt einen kurzen Überblick über den Einsatz des hergestellten Acroleins [Ull-2007].

- Nicht isoliertes Zwischenprodukt bei der Herstellung von Acrylsäure (Oxidation) und Acrylsäurenitril (Ammonoxidation), die zu Acrylaten zur Herstellung von z. B. Superabsorbern genutzt werden.
- Reduktion zu Allylalkohol.
- Oxidation zu D,L-Glyceraldehyd, der als Härtungsmittel in Gerbmitteln für Leder verwendet wird.
- Herstellung von D,L-Methionin als Futtermittel.
- *Diels-Alder*-Reaktionen zu z. B. 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, welcher als Baustein für Synthesen von Pharmazeutika, Fungiziden oder Geschmacksstoffen dient.
- Umsetzung zu Aroma- und Geschmacksstoffen wie z. B. 5-Norbornen-2-carbaldehyd (*Diels-Alder*-Reaktionen).
- Herstellung von Glutardialdehyd als Biozid, Desinfektions- und Sterilisationsmittel.
- Gasphasenumsetzung mit Ammoniak zu Gemischen von Pyridin und 3-Picolin.

- Gewinnung von 1,3-Propandiol, das als Ausgangsstoff für Polyester wie z. B. Polytrimethylenterephthalat dienen kann.
- Gewinnung von Phosphinotricin, das als sehr effektives Herbizid verwendet wird (*RoundUp®*).
- Acrolein selbst als Biozid und Ausgangsstoff zahlreicher Polymere.

Folgendes Schema 2.6-1 soll die wichtigsten Anwendungen graphisch verdeutlichen.



Schema 2.6-1: Verwendung des Acroleins [Ull-2007].

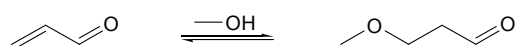
2.6.2. Reaktionen des Acroleins

Im folgenden Abschnitt werden kurz die wichtigsten Reaktionen des Acroleins mit Alkoholen (hier Methanol), Wasser und Säuren (hier Essigsäure), die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, dargestellt [Smi-1975].

Acrolein als bifunktionelles Molekül kann entweder an der Doppelbindung und / oder an der Carbonylgruppe reagieren. Dies wird in der nachfolgenden Beschreibung des Reaktionsverhaltens gegenüber verschiedenen Nucleophilen berücksichtigt.

Reaktionen mit Alkoholen

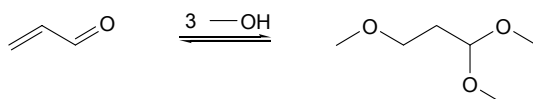
Methanol wird leicht unter Säurekatalyse an die Doppelbindung des Acroleins angelagert, was zur Bildung von Methoxypropionaldehyd führt (vgl. Schema 2.6-2).



Schema 2.6-2: Reaktion von Acrolein mit Methanol.

Dieses kann sowohl oxidiert wie auch hydriert werden und danach die Doppelbindung wieder gezielt freigesetzt werden. Auf diese Weise können Acrylsäurederivate oder Allylalkoholderivate hergestellt werden. Die Bildung von Acroleinacetalen stellt eine Möglichkeit dar, die Aldehydgruppe während einer Synthese zu schützen. Bei einer säurekatalysierten Acetalbildung kommt es jedoch auch immer zur Anlagerung des Alkohols an die Doppelbindung, sodass reine Acroleinacetale sehr schwer zu isolieren sind, da sie zusätzlich sehr hydrolyselabil sind. Am effektivsten erhält man die reinen Acetale mit geringen Mengen Säure bei sehr langen Reaktionszeiten.

Wird Methanol sowohl an der Doppelbindung als auch an der Carbonylgruppe angelagert, so entsteht Trimethoxypropionaldehyd (vgl. Schema 2.6-3).

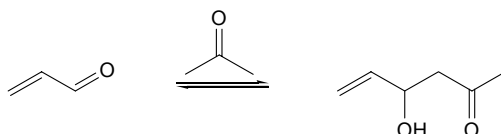


Schema 2.6-3: Vollständige Reaktion von Acrolein mit Methanol.

Zum effektiveren Schutz der Carbonylgruppe eignen sich zyklische Acetale. Diese sind auf Grund des selektiven Schutzes der Carbonylgruppe und der Erhöhung der Stabilität im Gegensatz zum freien Acrolein von Interesse für die Polymerchemie.

Reaktionen mit CH-aciden Verbindungen

Mit CH-aciden Verbindungen kann Acrolein in einer Aldol- oder *Michael*-Reaktion (bzw. Kondensation) reagieren. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit fällt darunter die Reaktion mit Aceton. Dieses kann als eher schwach aktive CH-Verbindung mit Acrolein in einer Aldol-Reaktion durch Addition an die Carbonylgruppe reagieren (Schema 2.6-4).

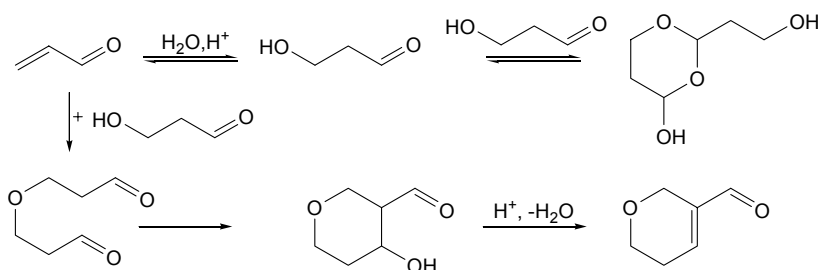


Schema 2.6-4: Reaktion von Acrolein mit Aceton.

Michael-Reaktionen an der Doppelbindung sind mit stärker CH-aciden Verbindungen wie z. B. Malonaten möglich.

Reaktionen mit Wasser

Acrolein reagiert mit Wasser vorzugsweise in Gegenwart von Säuren als Katalysatoren zu 3-Hydroxypropionaldehyd. Das Gleichgewicht liegt bei niedrigen Temperaturen auf der Seite des 3-Hydroxypropionaldehydes. Dieser dimerisiert zu einem zyklischen Halbacetal. Reagiert das gebildete 3-Hydroxypropionaldehyd mit Acrolein, so entsteht 4-Oxo-1,7-heptandial, welches durch intramolekulare Aldolreaktion zum 4-Hydroxytetrahydropyran-3-carboxaldehyd zyklisiert. Nur unter drastischen Bedingungen (sehr hohe Säurekonzentrationen) kann dieses zu 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carboxaldehyd dehydratisieren (Schema 2.6-5).

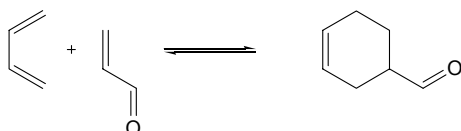


Schema 2.6-5: Reaktion von Acrolein mit Wasser und Folgereaktionen.

In Gegenwart von Wasser liegt Acrolein teilweise als Hydrat vor.

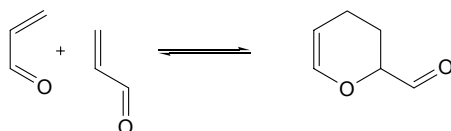
Diels-Alder-Reaktionen

Acrolein kann innerhalb einer *Diels-Alder*-Reaktion entweder als Dienophil oder in *Hetero-Diels-Alder*-Reaktionen als Dien reagieren bzw. unter Dimerbildung auch beide Funktionen einnehmen. Im Jahre 1928 führten *O. Diels* und *K. Alder* die ersten Anlagerungen von Cyclopentadien und Butadien (siehe Schema 2.6-6) an Acrolein als Dienophil durch.



Schema 2.6-6: *Diels-Alder*-Reaktion mit Butadien.

Die erste Anwendung von Acrolein als Dien wurde von *K. Alder* und *E. Ruden* erst 13 Jahre nach den ersten Untersuchungen zu Acrolein als Dienophil im Rahmen der Dimerbildung des Acroleins näher erforscht. Das thermische Acroleindimer (siehe Schema 2.6-7), welches sich durch eine *Diels-Alder*-Reaktion bei hohen Temperaturen bildet, ist daraufhin sehr ausführlich untersucht worden.

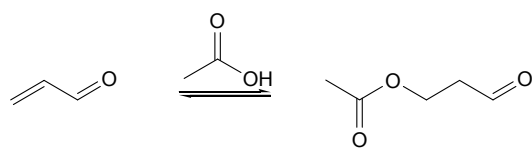


Schema 2.6-7: Bildung des thermischen Dimers des Acroleins.

Die meisten *Diels-Alder* Produkte sind sehr stabil, sodass sie erst bei über 400 °C wieder in ihre Ausgangsprodukte gespalten werden. Auf Grund der in dieser Arbeit vorliegenden geringen Konzentrationen von Acrolein, erscheint eine Dimerbildung unwahrscheinlich und wird deshalb nicht ausführlicher diskutiert.

Reaktionen mit Essigsäure

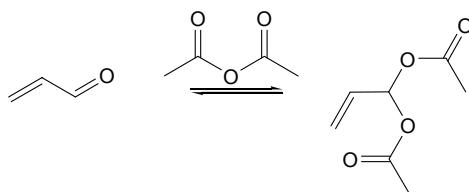
Carbonsäuren addieren unter Säurekatalyse an die Doppelbindung des Acroleins zu Estern des 3-Hydroxypropionaldehydes (Schema 2.6-8) während Anhydride eher an die Carbonylgruppe addieren.



Schema 2.6-8: Reaktion von Acrolein mit Essigsäure.

Die Anlagerung von Essigsäure an die Doppelbindung des Acroleins verläuft ohne Katalysator erst über 120 °C mit nennenswerter Geschwindigkeit, wobei es bei höheren Temperaturen vermehrt zu Zersetzungsreaktionen kommt. So geschütztes Acrolein kann ebenfalls, wie bei den Alkoholaddukten beschrieben, selektiv an der Carbonylgruppe oxidiert, reduziert oder anderweitig funktionalisiert werden und nachfolgend das Acrylsäure- bzw. Allylalkoholderivat wieder freigesetzt werden

Die Addition von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe des Acroleins verläuft bei Gegenwart von Säure schon bei 50 °C nahezu vollständig (Schema 2.6-9).



Schema 2.6-9: Reaktion von Acrolein mit Essigsäureanhydrid.

Allerdings ist das Acroleindiacetat nicht stabil und dissoziiert bei Temperaturen über 200 °C oder bei Anwesenheit von Säuren.

3. Aufgabenstellung: Dehydratisierung von Glycerol in alternativen heißen Hochdruckmedien

Ziel dieser Arbeit war es, das Potential von organisch-wässrigen Lösemittelmischungen als Reaktionsmedien für die Dehydratisierung von Glycerol zum Zielprodukt Acrolein unter hohem Druck und hoher Temperatur zu untersuchen.

Bei der Dehydratisierung des als Koppelprodukt bei der Biodieselherstellung anfallenden Glycerols in nah- und überkritischem Wasser als umweltfreundlichem Lösemittel, hatte sich vor allem die Bildung der unlöslichen Nebenprodukte als problematisch für eine kontinuierliche Reaktionsführung erwiesen. Versuche hatten gezeigt, dass die Konzentration des Glycerols in der Eduktlösung für einen problemlosen Betrieb der Laborreaktoren auf 1 % (g g^{-1}) limitiert ist. Solche geringen Konzentrationen sind für eine technische Realisierung nicht wirtschaftlich. Durch einen Wechsel des Reaktionsmediums Wasser zu alternativen umweltfreundlichen Lösemittelmischungen unter hohem Druck und hoher Temperatur sollte die Reaktionsführung verbessert werden und durch die verbesserte Löslichkeit der Nebenprodukte die maximal mögliche Glycerolkonzentration im Eduktstrom (Raum-Zeit-Ausbeute des Zielproduktes Acrolein) erhöht werden. Unter alternativen Reaktionsmedien werden im Folgenden einfache, leicht verfügbare, biologisch abbaubare organische Lösemittel sowie deren Mischungen mit Wasser verstanden. Zum Einsatz kamen Methanol, Aceton und Essigsäure.

Durch Variation der Prozessparameter Temperatur, Druck, Verweilzeit, Lösemittelzusammensetzung und Katalysator sollte mit besonderem Hinblick auf die Verbesserung der kontinuierlichen Reaktionsführung das Umsatz / Selektivitätsverhalten optimiert werden.

Die Überlegungen, die mit dem Einsatz der Lösemittelmischungen als Reaktionsmedien verknüpft sind, sollen im Folgenden dargelegt werden: Mit Hilfe der organisch-wässrigen Lösemittelgemische sollte zum einen die Nebenproduktbildung unterdrückt werden, zum anderen eventuell gebildete Nebenprodukte besser gelöst werden, um eine kontinuierliche Reaktionsführung zu ermöglichen. Die Oligomerisierung des Glycerols wird als eine der Hauptnebenreaktionen angesehen, die die Reaktionsführung erschweren. Deshalb sollte durch Teil- bzw. vollständige Derivatisierung der OH-Gruppen des Glycerols mit Methanol oder Essigsäure eine Polyetherbildung verhindert werden. Dabei war zu untersuchen, inwieweit die

Derivatisierung des Glycerols die Dehydratisierung zu Acrolein beeinflusst. Denkbar war hierbei eine Hinderung der Eliminierung der „geschützten OH-Funktionalität“ bei den Methylethern oder eine Beschleunigung bei den Ethylestern des Glycerols, wie es bei der „Dehydratisierung“ von acylierten Milchsäureestern beobachtet wurde [Bur-1935, Smi-1942].

Eine weitere wichtige Herausforderung in der Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute stellt die Ausbeuteoptimierung bezüglich Acrolein dar. Dazu müsste die schnelle Abreaktion des Acroleins inhibiert werden. Die verwendeten Lösemittel (z. B. Methanol, Essigsäure) könnten dazu dienen, durch reversible Derivatisierung des Acroleins (an einer oder beiden Funktionalitäten) im Sinne einer Schutzgruppenchemie, andere (Ab)Reaktionen des reaktiven Acroleins zu verhindern, und dieses erst bei der Aufarbeitung mittels Destillation durch Veränderung der Gleichgewichtslage wieder freizusetzen.

Unterschiedlich hohe Anteile der organischen Komponente im Lösemittel sollten dabei einen großen Einfluss auf die Lage aller Gleichgewichte sowie die physikalischen Eigenschaften des Lösemittels haben. In nah- und überkritischem Wasser lassen sich die physikalischen Parameter in einem weiten Bereich durch Druck- und Temperaturänderung variieren und damit für den Prozess gezielt einstellen. Bei den verwendeten Mischungen ergeben sich zusätzliche „chemische Einflüsse“ des Lösemittels auf die vorliegenden Reaktionsnetze durch die Möglichkeit einer Reaktion mit dem Lösemittel. Eine Variation der Konzentration des Sekundärlösemittels (= organische Komponente) eröffnet weitere Einflussmöglichkeiten auf die Lage aller im Reaktionsnetzwerk vorliegenden Gleichgewichte. Durch „Herabsenken“ des polaren Charakters (Dielektrizitätskonstante) des Wassers durch steigende Konzentrationen der unpolaren Lösemittel sollte die Bildung von durch ionische Mechanismen gebildete Produkte beeinflussbar sein. So besteht gegebenenfalls die Möglichkeit, gezielt Nebenreaktionen zu unterdrücken, die für den Abbau des Acroleins verantwortlich sind.

Um die physikalisch / chemischen Einflüsse der Lösemittelgemische auf das Reaktionsnetzwerk der Dehydratisierung von Glycerol in den heißen Hochdruckmedien untersuchen zu können, mussten geeignete Minireaktoren mit verschiedenen Reaktortypen entwickelt werden. Auf Grund der drastischen Reaktionsbedingungen und Einsatz der organischen Lösemittel spielt dabei außer der Auswahl der Reaktorart (Rohr oder Rührkessel) und deren Dimensionierung, die Werkstoffauswahl eine besondere Rolle. Weitere

Gesichtspunkte in den Konstruktionsüberlegungen stellen die Druck- und Temperaturstabilität sowie die Dichtigkeit der Reaktoren dar.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz der organischen Lösemittel waren die Reaktionsnetze aufzuklären, die unter Reaktionsbedingungen unbekannt waren, und auch nicht direkt aus dem bekannten Reaktionsverhalten bei Normalbedingungen hergeleitet werden können.

Der Einsatz der hier verwendeten Lösemittel unter den extremen Reaktionsbedingungen ist für eine „Synthesechemie“ kaum bekannt. Deshalb sollte das Reaktionsverhalten der Lösemittel unter Hochdruckbedingungen erforscht werden. Die Erkenntnisse aus den Versuchen bezüglich des Reaktionsverhaltens der Lösemittel könnten somit auch als Bewertungsgrundlage für das zukünftige Einsatzpotential der Lösemittel für andere Reaktionen dienen.

Durch eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute an Acrolein bei der Dehydratisierung von Glycerol in heißen Hochdruckmedien und Gewinn der damit verbundenen Prozessvorteile, wie Einsparung von hohen Katalysatorkonzentrationen und Trennoperationen, könnte ein weiterer Ast der biobasierten Wertschöpfungskette aus Glycerol zu einem wichtigen Zwischenprodukt (Acrolein) etabliert werden.

4. Experimentelles

4.1. Versuchsdurchführung und kontinuierliche Hochdruckanlagen

In den folgenden Unterkapiteln (4.1.1 - 4.1.4) werden die Durchführung der Versuchsreihen, die verwendeten Hochdruckanlagen sowie die Reaktoren (Konstruktion und Materialien) beschrieben.

4.1.1. Ansetzen der Reaktionslösungen

In einem ein bzw. zwei Liter Maßkolben wurde die entsprechende Menge an Edukt (Glycerol, Triacetin, Glycerolmonomethylether) eingewogen, die gewünschte Lösungsmittelmischung wurde separat angesetzt (außer bei 100 % reinem Lösemittel). Anschließend wurde der Maßkolben mit dem eingewogenen Edukt ca. zur Hälfte mit der Lösungsmittelmischung versetzt und das entsprechende Edukt durch Schwenken gelöst. Bei den Versuchen mit Acrolein als Edukt wurde das Lösemittel im Kolben vorgelegt, um das Verdampfen des Acroleins während der Einwaage zu minimieren. Mit Hilfe einer Messpipette wurde die berechnete Menge Schwefelsäure (Stammlösung: 1 mol L^{-1}) hinzu gegeben und der Maßkolben bis zum Eichstrich mit der Lösemittelmischung aufgefüllt. Im Falle der Salze wurde die erforderliche Menge eingewogen. Der Anteil der Katalysatoren ist stets bezogen auf einen Liter Gesamtlösung (20°C , 1 bar). Nach Ansetzen der Lösung wurde die Lösung im Ultraschallbad homogenisiert.

Zur quantitativen Auswertung der Produkte über die Masse (g g^{-1}), wurde außer der Masse des Eduktes die Gesamtmasse der Lösung (ein oder zwei Liter) bestimmt. So sollten eventuelle Dichtefehler bei volumetrischer Auswertung minimiert werden. Das Volumen von einem bzw. zwei Litern vorgegeben durch die Maßkolbengröße diente als Anhaltspunkt für die notwendige Vorratsmenge für eine bzw. zwei Versuchsreihen und als Basis für die volumetrische Zugabe der Säure oder des festen Katalysators.

Die prozentualen Angaben der Lösemittelmischungen (z. B. 100 % Methanol, 50 % (g g^{-1}) Methanol) sind auf die Zusammensetzung des zugesetzten Lösemittels bezogen.

4.1.2. Versuche in kontinuierlichen Hochdruckanlagen

Die Versuche wurden in kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlagen mit einer austauschbaren Reaktoreinheit durchgeführt. Die Eduktlösung, die nach Bedarf zusätzlich mit Argon gespült werden kann, wird über zwei HPLC-Pumpen (*Jasco* PU 880, *Kontron* 422) (Fördervolumen je 10 mL min^{-1}) aus Vorratsgefäßen in die elektrisch beheizten Reaktoren (Vorreaktor und Hauptreaktor) geleitet und danach in einem Doppelrohrwärmetauscher mit dem Kühlmedium Ethylenglycol / Wasser auf $5 - 7^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach dem Doppelrohrwärmetauscher passiert die Reaktionslösung eine Metallsinterfritte ($90 \mu\text{m}$), die das nachfolgende Überströmventil vor Verschmutzung schützen soll. Die Druckeinstellung am Überströmventil erfolgt manuell und kann an einem Manometer sowie zusätzlich zur Kontrolle an der Pumpe abgelesen werden. Mit dem Überströmventil wird das Reaktionsgemisch auf Umgebungsdruck entspannt und nochmals durch einen Wärmetauscher (Ethylenglykol / Wasser), der um das Probengefäß angebracht ist, auf $5 - 7^\circ\text{C}$ gekühlt. Dies dient dazu, das Verdampfen flüchtiger Stoffe wie z. B. Acrolein oder Acetaldehyd zu minimieren.

Vor der Probennahme wird das gesamte Anlagenvolumen fünfmal durchströmt, um stationäres Verhalten zu gewährleisten. Dann erfolgt die Probennahme (ca. 5 - 10 mL) mittels eines Dreiwegehahnes, der das Umschalten von dem Abfallgefäß auf das Probenauffanggefäß ermöglicht.

Nach Bedarf kann ein Vorreaktor (Rohrreaktor) genutzt werden, der die Eduktlösung auf eine Temperatur vorheizt, bei der noch keine Reaktion eintritt.

Exemplarisch wird hier der Aufbau der kontinuierlichen Hochdruckanlage mit Rührkesselreaktor als Fließbildskizze (Abbildung 4.1-1) dargestellt.

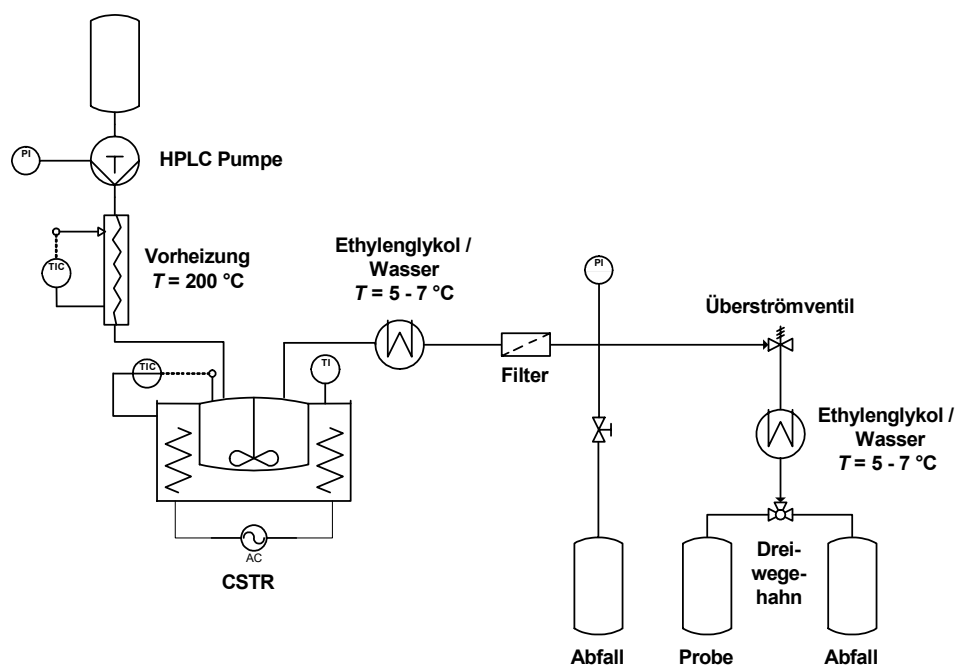


Abbildung 4.1-1: Skizze der verwendeten kontinuierlichen Hochdruckanlage (Reaktoreinheit: Rührkessel).



Abbildung 4.1-2: Photos der verwendeten kontinuierlichen Hochdruckanlage (links komplett, rechts: Ausschnitt des Reaktionsteiles) mit Rohr-Vorreaktor (rechts) und Edelstahl-Rührkessel (links) (zur Wärmedämmung mit Spezialglaswolle umwickelt).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, um einen möglichst großen Verweilzeitbereich abzudecken, mehrere Strömungsrohrreaktoren mit verschiedenen Volumina sowie kontinuierlich betriebene Rührkessel verschiedener Materialien verwendet. Die Dimensionen sind in Tabelle 4.1-1 aufgelistet.

Tabelle 4.1-1: Materialien und Dimensionierung der verwendeten Reaktoren.

Bauart	Material	Werkstoff-nummer	ID / mm	Volumen / cm ³	Verwendung
Rohr	Edelstahl	1.4401	2,0	3,74	Reaktor
Rohr	Edelstahl	1.4401	0,75	0,46	Reaktor
Rohr	Edelstahl	1.4401	0,75	1,04	Reaktor
Rohr	Edelstahl	1.4401	2,0	1,7	Vorreaktor*
Rohr	Hastelloy® C276	2.4819	1,5	1,5	Vorreaktor*
Rohr	Hastelloy® C276	2.4819	1,5	2,8	Reaktor
Rührkessel	Inconel® 625	2.4856	15	5,2	Reaktor
Rührkessel	Edelstahl	1.4571	15	4,5	Reaktor
Rührkessel	Edelstahl	1.4571	15	4,7	Reaktor

*die Vorreaktoren dienen lediglich dazu, die Reaktionslösung auf eine Temperatur vorzuheizen, bei der noch keine Reaktion stattfindet – sie sind demnach im engeren Sinne keine „Reaktoren“.

Die Fördermenge der Pumpe für die gewünschte Verweilzeit in den Reaktoren wird mittels der Dichte des Lösemittels unter Reaktionsbedingungen mit Formel (Gl. 4.1-1) berechnet.

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{\text{Reaktor}}}{\dot{V} \cdot \rho_{\text{STP}}} \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

τ	hydrodynamische Verweilzeit / s
V_R	Reaktorvolumen / cm ³
\dot{V}	Volumenstrom / cm ³ s ⁻¹
ρ_{Reaktor}	spez. Dichte des Lösemittels unter Reaktionsbedingungen / g cm ⁻³
ρ_{STP}	spez. Dichte des Lösemittels unter Standardbedingungen / g cm ⁻³

Für die Dichte unter Reaktionsbedingungen wurde die des reinen Lösungsmittels / bzw. der Lösemittelmischung aus den Ergebnissen von *Michalik* eingesetzt [Mic-2008]. Ein Einfluss des Glycerols auf die Gesamtdichte wird wegen der geringen Konzentration nicht berücksichtigt. Im Falle der Essigsäure wird die Dichte von Wasser bei entsprechenden Bedingungen für die Berechnung der Verweilzeiten verwendet, da für die Mehrzahl der Essigsäure-Wassermischungen keine experimentell bestimmten Dichten vorlagen. Die Ergebnisse von *Michalik* bezüglich der Dichte von 10 und 30 %-iger Essigsäurelösung im Bereich 320 - 400 °C zeigten, dass zumindest bei gering konzentrierten Essigsäurelösungen diese Näherung angewendet werden kann [Mic-2008].

Eine Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Rührkesselreaktoren und Reaktormaterialien erfolgt im nächsten Abschnitt 4.1.3. Die experimentelle Charakterisierung der Reaktoren hinsichtlich des Strömungsverhaltens wird in Kapitel 6.1.2 vorgestellt.

4.1.3. Reaktorwahl, Konstruktion und Dimensionierung

Auf Grund der Verfügbarkeit und der einfachen Konstruktion wurden zunächst Rohrreaktoren (*PFR – plug flow reactor*) eingesetzt. Die Rohrreaktoren sind in Bezug auf die Konstruktion baugleich zu den bereits von *Bicker* und *Ott* 2005 verwendeten und charakterisierten [Bic-2005, Ott-2005]. Da diese Reaktoren mit vergleichsweise geringem Fertigungs- und Kostenaufwand zu realisieren waren, konnten mehrere Reaktoren unterschiedlicher Rohrlängen, Durchmesser und Volumina gebaut und eingesetzt werden. Außerdem konnten die Rohre bei Verstopfungen durch Ablagerungen von Reaktionsprodukten leicht ausgetauscht werden. Es zeigte sich jedoch, dass trotz Einsatz von Vorreaktoren, die die Reaktionslösung vorheizen, eine isotherme Reaktionsführung in den Reaktoren nicht gewährleistet werden konnte. Es wird vermutet, dass die Aufheizzeiten des Fluides im Reaktor zu lange waren, und das Reaktorvolumen nicht komplett (isotherm) genutzt werden konnte, was sich besonders bei kurzen Verweilzeiten bemerkbar machte. Deshalb werden die in diesen Rohrreaktoren erhaltenen Ergebnisse nur als Vorversuche gewertet und nicht für eine kinetische Auswertung genutzt. Allgemeine Einflüsse auf die Reaktionsparameter Umsatz und Selektivität sind jedoch daraus zu entnehmen.

Zur kinetischen Untersuchung der Reaktionen wurde ein kontinuierlicher Rührkessel (CSTR - *continuously stirred tank reactor*) konstruiert mit dem die Versuche in den zu untersuchenden Lösemitteln bei hohem Druck und hoher Temperatur durchgeführt werden konnten. In diesem sollten bei ausreichender Durchmischung isotherme Bedingungen im Reaktor vorliegen. Das fluiddynamische Verhalten des Reaktors wurde untersucht und wird im Kapitel 6.1-2 beschrieben. Aus den Erkenntnissen der Versuche in den Strömungsrohren bezüglich der Reaktionseinflüsse wurden die Versuche in den kontinuierlichen Rührkesseln gezielt ausgesucht.

Der in dieser Arbeit konstruierte und verwendete Rührkesselreaktor wird im Folgenden näher beschrieben: Der eigentliche Reaktor besteht aus einem zylindrischen Hohlkörper der in Vollmaterial (Edelstahl 1.4571, *Inconel*® 2.4856) hineingefräst ist. Die Dicke der Außenwand wurde im Hinblick auf die Temperatur- und Druckbelastung zu 1,5 cm berechnet. Der Deckel des Reaktors besteht ebenfalls aus Edelstahl (bzw. *Inconel*® 2.4856) und enthält drei kommerziell erhältliche Hochdruck-Anschweißverschraubungen als Anschlüsse. Der Deckel wird auf den Rundkörper geschweißt, um Dichtigkeitsprobleme, wie sie bei verschraubtem Deckel auftreten können, zu verhindern. Der Reaktor sitzt in einem mit fünf Heizpatronen (je

In eine der Anschweißverschraubungen im Deckel wird ein NiCrNi-Thermoelement (1,5 mm Ad, 20 cm Länge) eingeschraubt, sodass das Thermoelement durch den Deckel geführt ca. 2 - 5 mm in den Reaktor hineinragt, die beiden anderen dienen als Ein- bzw. Auslass der Reaktionslösung. Ein zweites Thermoelement (NiCrNi) befindet sich in einer Bohrung im äußeren Aluminiumblock und dient zur Regelung der Heizleistung.

Fotos des unbenutzten, noch nicht verschweißten Reaktors zeigen Abbildung 4.1-4 und Abbildung 4.1-5.

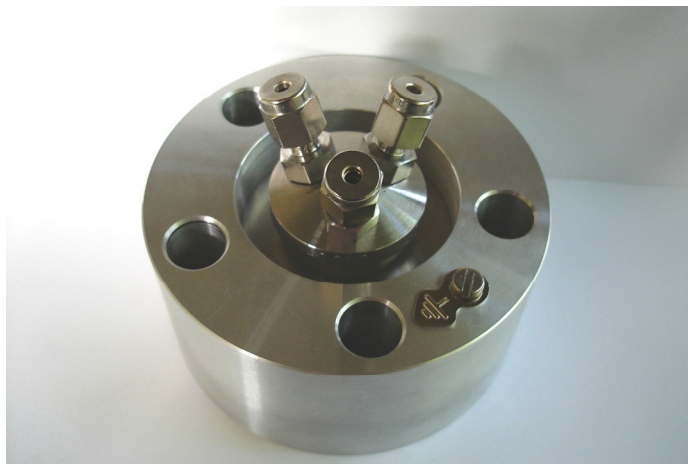


Abbildung 4.1-4: Foto des geschlossenen Edelstahlrührkessels (nicht zugeschweißt, ohne Rohre und Thermoelement) im Aluminiumblock (ohne Heizpatronen, die in die runden Aussparungen hineingesteckt werden).



Abbildung 4.1-5: Foto des geöffneten Edelstahlrührkessels inklusive edelstahlummanteltem zylindrischem Rührmagneten und Strömungsbrecher (Aluminiumheizblock im Hintergrund).

Die Dimensionierung der Reaktoren erfolgte unter Berücksichtigung der maximalen Pumpleistung (20 mL min^{-1}), die mit zwei HPLC-Pumpen erreicht werden konnte, und dem gewünschten Verweilzeitbereich (abhängig von T , p , Medium). Es ergab sich jedoch durch die

Bauart sowie die Fertigung des Reaktors eine Limitierung des Volumens hin zu kleineren Volumina (min. 4,5 cm³). Dies hatte zur Folge, dass nicht mit jedem Lösemittel bei allen Temperaturen kurze (8, 10 und 12 s) Verweilzeiten realisiert werden konnten.

4.1.4. Reaktoren: Materialien und Korrosion

Typische Materialien die für Labor-Anwendungen in heißem Hochdruckwasser verwendet werden, sind neben Edelstählen Nickel-basierte Legierungen wie z. B. *Inconel*[®] C276 (*Hastelloy*[®]), (Werkstoffnummer 2.4819) und *Inconel*[®] 625 (Werkstoffnummer 2.4856), Titan, Tantal und Keramiken. Tabelle 4.1-2 gibt eine Übersicht über die Hauptlegierungsbestandteile von *Inconel*[®] 625 (NiCr22MO9Nb) und *Inconel*[®] C276 (NiMo16Cr15W) sowie die in dieser Arbeit verwendeten Edelstähle.

Tabelle 4.1-2: Ausgewählte für Reaktionen in überkritischen Medien geeignete Reaktormaterialien (www.specialmetals.com).

Name	Werkstoffnummer	Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	Mn	C	Nb	V
<i>Inconel</i> [®] C 276	2.4819	Rest	15,0-17,0	14,5-16,5	4,0-7,0	3-4,5	2,5 max.	1 max.	0,01 max.	-	0,035 max.
<i>Inconel</i> [®] 625	2.4856	58,0 min.	8,0-10,0	20,0-23,0	5,0 max.	-	-	0,50 max.	0,10 max.	3,15-4,15	-
Edelstahl V4A	1.4401	10,0-13,0	2,0-2,5	16,5-18,5	Rest	-	-	2,0 max.	-	-	-
Edelstahl V5A*	1.4571	10,0-13,0	2,0-2,5	16,5-18,5	Rest	-	-	2,0 max.	-	-	-

Angaben in % maximal (www.specialmetals.com), * zusätzlich Titan zulegiert C≤Ti≤0,8 (gegen interkristalline Korrosion)

Bei beiden Spezial-Hochtemperaturwerkstoffen (2.4819, 2.4856) handelt es sich um Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen mit guter Korrosionsbeständigkeit gegen korrosive Medien unter oxidierenden (Cr-Anteil) und reduzierenden (Mo-Anteil) Bedingungen. Bei *Inconel*[®] C276 ist Wolfram zulegiert, bei *Inconel*[®] 625 Niob, welches mit dem Molybdän die Matrix verfestigt. Der hohe Molybdängehalt macht die Legierungen beständiger gegen Spaltkorrosion, Lochkorrosion und Spannungsrisskorrosion. Sie kommen in Anwendungen zum Einsatz, wo nichtrostende Stähle, Duplexstähle und Superaustenite der korrosiven Belastung nicht standhalten. Dazu zählen Lösungen besonders aggressiver Chloride, mittelmäßig konzentrierte Schwefelsäure, heiße konzentrierte Essigsäure und verunreinigte Phosphorsäure.

In nah- und überkritischem Wasser hoher Dichte kommt es auf Grund der höheren Eigendissoziation des Wassers und der guten Löslichkeit der das Metall schützenden Oxidschicht zu stärkeren Korrosionsphänomenen als in Wasser bei Temperaturen unter 350 °C bzw. überkritischem Wasser geringer Dichte. Die häufig im Labormaßstab verwendeten Nickel-basierten Legierungen zeichnen sich durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber heißem Hochdruckwasser als Edelstahl aus. Bei Anwesenheit von Säuren oder Salzen unterliegen jedoch auch diese Korrosionsphänomenen (z. B. Lochfraß), die vor allem von der Aggressivität der angreifenden Spezies abhängen. Verstärkt wird die Korrosionsproblematik meist durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder anderen oxidierenden Substanzen.

Aus der Literatur war bekannt, dass für die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein selbst in heißem Hochdruckwasser, um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen (bzw. Acrolein-Selektivität), ein saurer Katalysator benötigt wird [Ram-1997]. In dieser Arbeit wurde Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt. Die Auswahl der Schwefelsäure erfolgte unter den Gesichtspunkten der vergleichbar hohen Stabilität und der geringeren Korrosionsproblematik im Vergleich zu anderen Säuren wie z. B. Halogensäuren oder Salpetersäure.

Dennoch ist auch bei Schwefelsäure, bzw. allgemein bei Sulfationen ein Korrosionspotential an den verwendeten Nickel-Basis-Legierungen bekannt. Dabei wirken die Sulfationen oxidierend auf das Metall ein und werden selbst zu den thermodynamisch favorisierten Sulfiden, Sulfiten oder elementarem Schwefel reduziert [Kri-2004, Kri-1998 a,b]. Besonders im Bereich von 250 - 380 °C wurde von *Kritzer* Muldenkorrosion bestätigt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff enthielten die Mulden hauptsächlich Chromoxid als Korrosionsprodukte. In der Reaktionslösung wird vor allem Nickel, Chrom und Molybdän in Form von Nickelsulfat, Chromat und Molybdad ausgetragen. Über 380 °C bei geringen Dichten verschwindet die Muldenkorrosion vollständig, da unter diesen „neutralen Bedingungen“ Nickel ein stabiles Oxid ausbildet, welches die Oberfläche vor Korrosion schützt. Es kann nur noch geringe interkristalline Korrosion festgestellt werden kann. Der Reaktorausstrag enthielt hier kristallines Nickelsulfat [Kri-1998 a]. Es zeigte sich, dass für die Ausprägung der Korrosion vor allem die Säuremenge entscheidend ist. Bei Untersuchungen der weniger sauren Salze Na_2SO_4 und NaHSO_4 ist die Korrosion weniger ausgeprägt als bei Zusatz der Säure. In Abwesenheit von Sauerstoff wird Muldenkorrosion durch Sulfationen nur bis 220 °C in der

Literatur diskutiert [Kri-1998 b]. Dabei treten als Korrosionsprodukte vor allem Molybdän- und Chromsulfide auf, und die Lösung enthält große Mengen Nickel und Chrom sowie SO_2 und H_2S . Bei Abwesenheit von Sauerstoff, bzw. bei geringen Konzentrationen von Sauerstoff sollte demzufolge bei Temperaturen von $350\text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken von 30 MPa keine große Korrosionsproblematik zu erwarten sein.

Generell unterscheidet sich das Korrosionsverhalten der Nickel-Basis Legierungen von dem der Edelstähle weniger in den Korrosionsmechanismen als vielmehr durch die unterschiedlichen Korrosionsraten auf Grund der verschieden hohen Anteile der enthaltenen Metalle und deren „Auflösungsgeschwindigkeiten“. Bei beiden Legierungsklassen kann keines der enthaltenen Legierungsbestandteile unter sauren nahkritischen Bedingungen (hohe Dichte) eine schützende Oxidschicht aufbauen. Niob und Wolfram sind die einzigen Komponenten, die unter diesen Bedingungen eine stabile Oxidschicht aufbauen können, jedoch reicht deren Anteil nicht aus, um eine deckende Oxidschicht aufzubauen [Kri-2000].

Zurzeit gibt es noch keinen kommerziell verfügbaren Werkstoff, der als universell einsetzbares Material für Reaktoren und Wärmetauscher gilt [Kri-2004]. Auch andere spezielle Werkstoffe auf der Basis von Niob oder Tantal sind gegen HCl , H_2SO_4 und H_3PO_4 nur bis ca. $350\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, bei höheren Temperaturen ist ihre Korrosionsstabilität gering. Die Auswahl des Reaktormaterials muss hinsichtlich Temperatur, Druck, Medium und zusätzlicher Einflüsse wie die Anwesenheit von Sauerstoff, Ionen oder Säuren getroffen werden. Hinzu kommen Kostenaspekte, sowie Verarbeitungseigenschaften.

Besonders problematisch ist die Auswahl des Materials für Komponenten, in denen das Fluid einen Temperaturgradienten durchläuft, wie z. B. Wärmetauscher, da bestimmte Korrosionsarten in bestimmten Temperaturbereichen auftreten. Soll ein großer Temperaturbereich abgedeckt werden, ist es kaum möglich ein durchgehend korrosionsstabilen Werkstoff zu finden.

Obwohl viele Korrosionsmechanismen in nah- und überkritischem Wasser auch mit Zusatz von Salzen, Säuren und Basen mittlerweile gut verstanden sind, können bereits geringe Variationen in den beteiligten Stoffen oder der Bedingungen neue unvorhersehbare Korrosionsphänomene induzieren [Kri-2000].

In dieser Arbeit kamen für die Versuche in den Methanol- bzw. Aceton-Wassermischungen, sowie für die Versuche in Wasser Edelstahlrohrreaktoren (V4A 1.4401) und Edelstahl-Rührkessel (V5A 1.4571) zum Einsatz. Gründe dafür waren geringere Kosten, leichtere Verarbeitbarkeit beim Bau der Reaktoren und leichtere Verfügbarkeit der notwendigen Hochdruckkomponenten (Verbindungsstücke) aus Edelstahl, gegenüber solchen aus *Hastelloy*® C276 oder *Inconel*® 625. Außerdem wurde bei Verwendung der alternativen Lösemittel geringere Korrosion als in nah- und überkritischem Wasser erwartet. Lediglich für die Versuche in Essigsäure wurden wegen der erwarteten stärkeren Korrosion Rohrreaktoren aus *Hastelloy*® C276 und ein kontinuierlicher Rührkessel aus *Inconel*® 625 eingesetzt.

Für die Vorreaktoren sowie für die Wärmetauscher wurden *Hastelloy*® Rohre eingesetzt, da in diesen das Fluid weite Temperaturbereiche durchläuft, und diese Komponenten deshalb besonders anfällig für Korrosion sind.

Auf Grund der angesprochenen Korrosionsproblematik, sowie teilweise Verschluss der Reaktoren durch feste Nebenproduktbildung kamen mehrere baugleiche Reaktoren zum Einsatz. Außerdem wurden verschieden dimensionierte Reaktoren eingesetzt, um mit einem vorgegebenen Bereich der Pumpleistung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten der Lösemittel einen möglichst großen Verweilzeitbereich abzudecken. Die verwendeten Reaktoren, ihre Materialien und Dimensionierung wurden bereits tabellarisch (Tabelle 4.1-1) aufgeführt.

4.2. Analytik der Proben

Die optische Probenerscheinung (siehe Abbildung 4.2-1) variierte zwischen klar und farblosen Lösungen über klar und gelb bzw. braun gefärbte Lösungen bis hin zu tief schwarz gefärbten, trüben Proben mit hohem Gehalt an Feststoffen vor allem bei den Versuchen in konzentrierten Essigsäurelösungen.



Abbildung 4.2-1: Photographierte Proben unter verschiedenen Bedingungen gemessen: (von links: wässrig, 10 g L⁻¹ Glycerol, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄, 380 °C, 30 MPa, 60 s; 50 % (g g⁻¹) MeOH, 50 g L⁻¹ Glycerol, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 370 °C, 30 MPa, 45 s; 100 % MeOH, 5 g L⁻¹ Acrolein, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 350 °C, 30 MPa, 60 s; 50 % MeOH, 50 g L⁻¹ Glycerol, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 350 °C, 30 MPa, 90 s; 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 50 g L⁻¹ Glycerol, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 350 °C, 30 MPa, 45 s; 100 % Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 350 °C, 30 MPa, 60 s).

Die optische Erscheinung steht in direktem Zusammenhang mit der gebildeten Menge an Nebenprodukten und wie gut diese in der Lösemittelmischung löslich sind. Dabei spielen die Glycerolfeedkonzentration, der Anteil und die Art der organischen Komponente und die Verweilzeit bzw. der Umsatz eine Rolle.

Bereits erste Vorversuche in den Rohrreaktoren zeigten, dass sich die in Wasser unlöslichen festen und flüssigen Nebenprodukte erwartungsgemäß mit steigendem Anteil an organischer Komponente besser lösten. So konnten bei hohem Anteil an organischer Komponente höhere Feedkonzentrationen an Glycerol gewählt werden, ohne dass die kontinuierliche Betriebsweise beeinträchtigt wurde. Im Umkehrschluss kam es zu Löslichkeitsproblemen und zu Verstopfungen von Teilen der Hochdruckanlage bei hohen Glycerolkonzentrationen und geringem Anteil an organischem Lösemittel.

Tabelle 4.2-1 soll eine Übersicht über die Einflussgrößen auf die Probenerscheinung geben.

Tabelle 4.2-1: Klassifizierung der optischen Erscheinung der Proben.

Farbe (optisch)	Lösungs- verhalten (optisch)	Glycerol- gehalt / % (g g ⁻¹)	Organikanteil % (g g ⁻¹)	Lösemittel	Sonstiges
farblos	klar	1	0	Wasser	
gelb	klar	1	0	Wasser	lange VWZ
		5	50	Methanol / Aceton	kurze VWZ
braun	klar	5	50	Methanol / Aceton	lange VWZ
			50	Essigsäure	
braun	trübe (mittlerer Feststoffgehalt)	5	50	Methanol	lange VWZ
				Aceton	
schwarz	trübe (hoher Feststoffgehalt)	5 - 10	0	Essigsäure	

4.2.1. Analytiksysteme

Zur qualitativen Identifikation der Proben wurden HPLC (*high pressure liquid chromatography*), GC (*Gaschromatographie*), GC-MS (*Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie*) und ¹H und ¹³C-NMR (*nuclear magnetic resonance*) angewendet.

Mit Hilfe dieser Methoden konnten die in Tabelle 4.2-2 aufgeführten Substanzen nachgewiesen werden.

Tabelle 4.2-2: Identifizierte Produkte.

Substanz	Menge	Methode
Glycerol	Edukt	HPLC, NMR, GC, GC-MS
Acrolein	HP	HPLC, NMR, GC
Acetaldehyd	HP	HPLC, NMR, GC
Glycerolmonomethylether	NP	HPLC, GC, GC-MS
Glyceroldimethylether	NP	GC, GC-MS
Glycerolmonoacetat / Glyceroldiacetat	NP	HPLC (nur im Gemisch)
Glyceroltriacetat (Acetin)	NP	HPLC
3-Hydroxypropionaldehyd	NP	HPLC, NMR
3-Methoxypropionaldehyd	NP	GC, GC-MS
3-Methoxypropionaldehyddimethylacetal (Trimethoxypropan)	NP	GC, GC-MS
Formaldehyd	NP	HPLC, GC
Propionaldehyd	geringe Konz.	HPLC, GC
Aceton	geringe Konz.	HPLC, GC
Mesityloxid	aus Lösemittel	GC
Dimethylether	aus Lösemittel	GC, HPLC
Hydroxyaceton	NP	Hinweis in HPLC
Formaldehyddimethylacetal	geringe Konz.	Hinweis im GC
Acetaldehyddimethylacetal	geringe Konz.	Hinweis im GC

Die qualitative Identifikation der Substanzen Glycerol, Acrolein, Acetaldehyd, Glycerolmonomethylether und 3-Hydroxypropionaldehyd erfolgte via NMR-Analyse (siehe Anhang A (Kapitel 9)). Die Auswertung der massenspektrometrischen Daten erfolgte teils durch Vergleich der Fragmentierungen mit denen der Reinsubstanzen bzw. Vergleich mit Literaturdaten (siehe Anhang A (Kapitel 9)). Die Zuordnung der Peaks in den HPLC-Chromatogrammen zu den Substanzen erfolgte durch den Vergleich mit den Reinsubstanzen sowohl mittels HPLC und GC, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Die mono- und disubstituierten Acetylierungsprodukte des Glycerols und das Acetin wurden lediglich durch Vergleich der Retentionszeiten einer Mischung von mono-, und disubstituiertem Produkt, sowie durch Vergleich mit reinem Acetin bestätigt.

Die quantitative Auswertung der Glycerolkonzentrationen sowie der Hauptreaktionsprodukte der Dehydratisierung erfolgte soweit möglich bei allen Proben per HPLC mit Hilfe der erstellten Kalibriergeraden über die Peakhöhe. Propionaldehyd, Aceton und Hydroxyaceton konnten nur in kleineren Mengen bzw. nicht eindeutig nachgewiesen werden und wurden deshalb nicht quantitativ ausgewertet.

HPLC

Die HPLC Analysen wurden mittels einer Ionentauschersäule und einem Differential-Ablenkungs-Refraktometer (RI-Detektor) bzw. UV-Detektor unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Säule Interaction Chromatography ION-300; Säulentemperatur 25 °C
- UV-Detektor Biotronik BT 8200, $\lambda = 210$ nm
- RI-Detektor Varian Pro Star 350; Temperatur 40 °C
- Autosampler Spark Marathon
- Eluent 0,005 mol L⁻¹ H₂SO₄ (bidestilliertes Wasser)
- Probenschleife 20 μ L Injektionsvolumen

Die Kalibrierung erfolgte durch Ansetzen verschiedener Kalibrierlösungen. Folgende Substanzen wurden kalibriert:

Tabelle 4.2-3. Retentionszeiten der kalibrierten Substanzen.

Retentionszeit / min	Analyt
17,1	Glycerol
18,5	3-Hydroxypropionaldehyd
19,7	Glycerolmonomethylether
21,9	Acetaldehyd
27,3	Propionaldehyd
34,4	Acrolein
41,9	Triacetin

Auf Grund der guten Trennperformance für die vorliegenden Trennprobleme, die mit keinem anderen getesteten Säulenmaterial erreicht werden konnte, wurde die Ionentauschersäule (Ion-300) trotz Unverträglichkeit mit hohen Konzentrationen an organischen Lösemitteln ausgesucht. Die Proben mit einem Anteil der organischen Komponente von über 10 % mussten vor der analytischen Bestimmung zum Schutz des Säulenmaterials verdünnt werden. Eine Beeinflussung der Verdünnung mit Wasser auf die Produktgleichgewichte, die in der Probe vorliegen, kann nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurden die Proben filtriert um feste Partikel abzutrennen und über einen Ionentauscher (Amberlite IR-120 H⁺, ca. 10 min) geschüttelt, um das Säulenmaterial vor Kontamination mit eventuell aus dem Reaktor gelösten Metallionen (bzw. als Katalysator zugesetzte Metallionen) zu schützen. Diese Probenvorbereitung wurde bereits von *Ott* und *Bicker* beschrieben und untersucht [Ott-2005, Bic-2005].

GC

Die gaschromatographische Trennung und Detektion mittels FID (Flammenionisationsdetektor) wurde als ergänzende analytische Methode zur HPLC eingesetzt. Die im Folgenden angegebene Säule und die Analysenbedingungen wurden für die GC-MS Analytik übernommen:

- System Shimadzu GC 17 A
- Säule MN Fused Silica-Kap. CW 20 M, 10 m, ID 0,32 d_F = 0,5 μm
- Ofenprogramm Starttemperatur: 50 °C 3 min, Heizrate: 8 °C / Min, Endtemperatur: 200 °C
- Interner Standard *n*-Hexanol

Die Peakidentifizierung via Retentionszeiten erfolgte wie bei HPLC-Analytik durch Vergleich mit Reinsubstanzen. Lediglich 3-Methoxypropionaldehyd wurde *in situ* auf der GC-Säule durch H^+ Zugabe aus Trimethoxypropan erzeugt. Die quantitative Auswertung erfolgte unter Zugabe eines internen Standards nach der Signalthöhe.

GC-MS

Die Identifikation der Substanzen mittels GC-MS erfolgte durch Vergleich mit den Reinsubstanzen, bzw. den Fragmentierungen. Die Ergebnisse der GC-MS Untersuchungen sind in Anhang A (Kapitel 9) aufgeführt. Die Analysen im GC-MS wurden bei gleichen Bedingungen wie die GC Untersuchungen (Säure, Ofenprogramm) an einem Finnigan MAT GCQ System mit Elektronenstoßionisation durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Allgemeines

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsreihen zur Dehydratisierung von Glycerol in den untersuchten Lösemittelgemischen vorgestellt. Zuerst werden die Ergebnisse in nah- und überkritischem Wasser präsentiert, die mit Literaturergebnissen verglichen werden sollen. Außerdem dienen die Versuche in Wasser in den hier verwendeten Reaktoren als Vergleichsbasis zu denen in den Lösemittelgemischen. Im Fokus der Präsentation der Ergebnisse steht der Umsatz an Glycerol, die Selektivität zu Acrolein und die Erkenntnisse die zur Aufklärung der Reaktionsnetze in den verschiedenen Lösemittelmischungen dienen.

Bei der Dehydratisierung von Glycerol kann es unabhängig vom Lösemittel zur Bildung von Acetaldehyd und Formaldehyd in einer Retroaldolreaktion aus dem Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd kommen. Andere in der Literatur genannte Nebenprodukte wie Propionaldehyd, Hydroxyaceton, Aceton und Methanol konnten nur in geringer Konzentration nachgewiesen werden. Gasförmige Reaktionsprodukte wurden nicht berücksichtigt. Zu den bereits in der Literaturübersicht genannten Nebenprodukten können bei Einsatz der hier verwendeten organischen Lösemittel-Wassergemische vielfältige weitere Nebenreaktionen und -produkte hinzukommen; Nebenreaktionen des Eduktes Glycerol mit den Lösemittelmolekülen und Reaktionen der Produkte wie Acrolein und Acetaldehyd mit dem Lösemittel. Da es sich dabei um Gleichgewichte handelt, sind Einflüsse auf diese durch die Bedingungen der verwendeten Analytik (T , p , Säule, Eluent, Vorbehandlung) nicht auszuschließen. Zusätzlich sind Produkte möglich die alleine aus dem Lösemittel unter Reaktionsbedingungen hervorgehen (z. B. gasförmige Zersetzungsprodukte). Reaktionen der Produkte untereinander bzw. der Produkte mit dem Glycerol sind wegen der geringen Konzentrationen eher unwahrscheinlich und nicht nachweisbar.

Wie im experimentellen Teil bereits erläutert, wurden die Untersuchungen teilweise in bereits entwickelten Rohrreaktoren (PFR) durchgeführt und teilweise in für diese Arbeit neu konstruierten Rührkesselreaktoren (CSTR). Der Einsatz der bereits vorhandenen Rohrreaktoren erlaubte eine schnelle und unkomplizierte Reaktionsführung, da Reaktionsvolumina und Durchmesser der Rohre durch die einfachere Konstruktion schnell verändert werden konnten. Die Rohrreaktoren konnten mit geringerem Fertigungsaufwand und geringeren Kosten gebaut und bei Verstopfung der Rohre durch feste Reaktionsprodukte

einfacher ausgetauscht werden. Auf Grund von Fehlern durch nicht isotherme Temperaturprofile in den Rohrreaktoren sowie Verstopfung durch Ablagerungen, wurde ein kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor zunächst neu konstruiert und dann in einer „zweiten Generation“ konstruktionstechnisch optimiert. Die zahlreichen Versuche in den Rohrreaktoren lieferten viele Erkenntnisse bezüglich der Einflüsse von Temperatur, Druck, Lösemittelzusammensetzung und Katalysator auf die Reaktionsnetze. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden gezielt die Versuchsbedingungen für die Versuche in den kontinuierlichen Rührkesseln ausgewählt. Die Ergebnisse der Versuche in den Rohrreaktoren werden am Anfang jeden Kapitels zusammenfassend dargestellt und die Ergebnisse der sich daraus ergebenden Versuche in den Rührkesseln ausführlicher diskutiert. Die aus den Rohrreaktoren erhaltenen Ergebnisse werden wegen des experimentellen Fehlers der „unzureichenden Isothermie“ nicht für eine kinetische Auswertung herangezogen.

Die im Ergebniskapitel in den Graphen befindlichen Linien stellen entweder mathematische Fitgeraden dar (z. B. *Arrheniusplots*), oder sie dienen als optische Hilfe zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufes (z. B. in $U(\tau)$ -Diagrammen). Diese sind rein mathematische Funktionsverläufe und beruhen nicht auf einem chemischen Modell.

5.1. Dehydratisierung von Glycerol in Wasser

Die Versuche in reinem Wasser dienen einerseits als Basis für eine Bewertung der Ergebnisse der Versuche in den Lösemittelgemischen andererseits auch zur kritischen Diskussion mit den Ergebnissen aus der Literatur, die in anderen Reaktoren gemessen wurden.

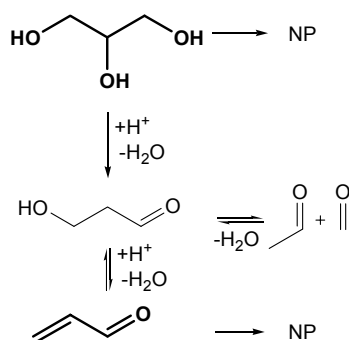
Für die Versuche im kontinuierlichen Rührkessel wurden bei 30 MPa und einer Glyceroleingangskonzentration von 10 g L^{-1} folgende Parameter variiert:

- Schwefelsäurekonzentration $5 - 10 \text{ mmol L}^{-1}$
- Art des Salzzusatzes 5 mmol L^{-1} Zn-, Ni-, Cu- und Fe-Sulfate, Zn(OAc)_2
- Salzkonzentration $0, 3, 5$ und $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZnSO_4)
- Temperatur $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$
- Verweilzeit $10 - 120 \text{ s}$

Die Vorversuche in den Rohrreaktoren werden für Wasser nicht vorgestellt, da die Fehler in der Temperaturführung (Isothermie) auf Grund der hohen Wärmekapazität des Wassers größer waren, als bei den Lösemittelgemischen. Außerdem lagen aus der Literatur bereits Erkenntnisse über den Temperaturbereich in dem die Reaktion stattfindet vor sowie auch Erkenntnisse über Einflüsse der Katalysatoren Zinksulfat und Schwefelsäure.

Bei den Versuchen in Wasser oder in den Lösemittelgemischen mit hohem Wassergehalt ($>70\%$ (g g^{-1})) konnte 3-Hydroxypropionaldehyd nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Selektivität zu diesem lag im Bereich von 5 - 10 %. Er wird im Folgenden getrennt von Acrolein als Produkt behandelt. Die angegebenen Selektivitäten beziehen sich stets auf freies Acrolein. Lediglich wo explizit angegeben, wird eine Gesamtselektivität zu Acrolein und 3-Hydroxypropionaldehyd („teilhydratisiertes Acrolein“) angegeben.

In Wasser wird das in Schema 5.1-1 gezeigte, vereinfachte Reaktionsnetz angenommen.



Schema 5.1-1: Reaktionsnetz der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser (NP = unbekannte Nebenprodukte).

Glycerol reagiert in einem ionischen Mechanismus über das Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein. Für die Acetaldehydbildung wird im hier untersuchten Temperaturbereich (300 - 400 °C) nur die Retroaldolreaktion aus 3-Hydroxypropionaldehyd herangezogen und nicht wie bei *Antal* und *Bühler* zusätzliche Mechanismen über homolytische Bindungsbrüche [Ant-1985 a,b, Büh-2002]. Aus den Beobachtungen bei Einsatz von Glycerol in nah- und überkritischem Wasser wird vermutet, dass Glycerol Oligomerisierungsprodukte und andere unbekannte Zersetzungsprodukte bildet. Auch Acrolein kann zu weiteren Folgeprodukten wie Zersetzungs- und Polymerisationsprodukten reagieren, die wegen der Übersichtlichkeit in den folgenden Reaktionsnetzen (in Methanol,

Aceton und Essigsäure) weggelassen wurden. Gasförmige Reaktionsprodukte (z. B. CO, CO₂, H₂ etc.) wurden nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.1-1 zeigt beispielhaft das HPLC-Chromatogramm eines Reaktionsgemisches in Wasser, die Retentionszeiten der identifizierten Produkte Tabelle 5.1-1.

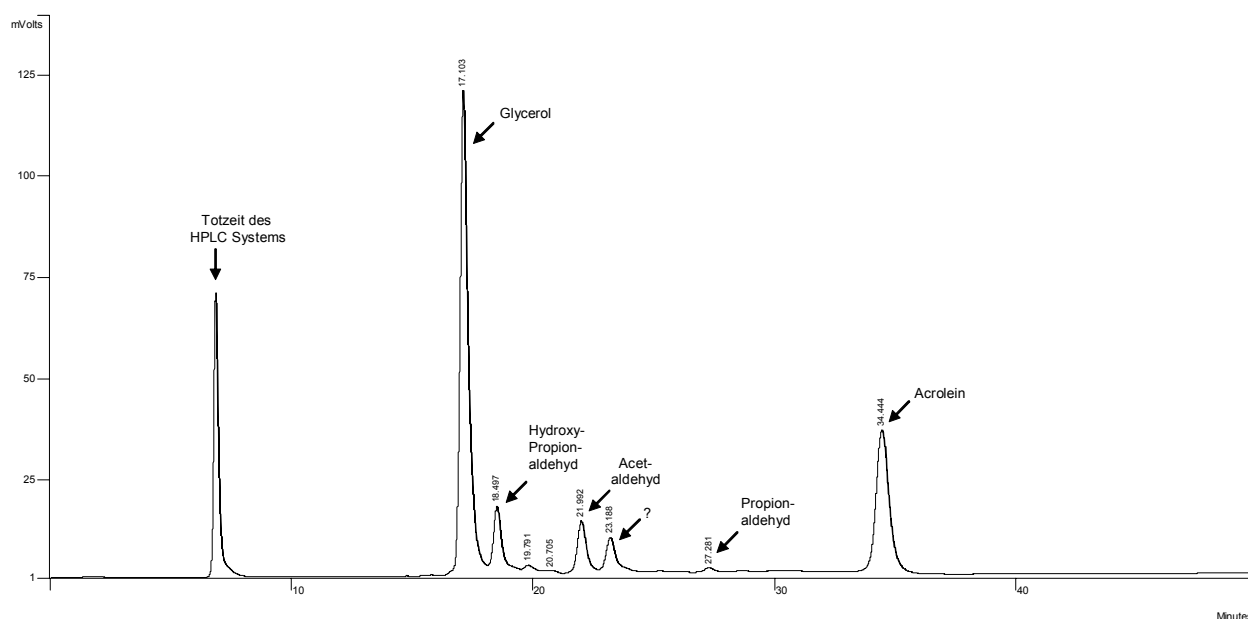


Abbildung 5.1-1: Chromatogramm einer wässrigen Probe von 1 % (g g⁻¹) Glycerol mit 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei 350 °C und 30 MPa (VWZ 45 s).

Tabelle 5.1-1: Retentionszeiten der Substanzen bei der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser.

Retentionszeit / min	Analyt
17,1	Glycerol
18,5	3-Hydroxypropionaldehyd
21,9	Acetaldehyd
23,2	unbekannt
27,3	Propionaldehyd
34,4	Acrolein

Die Proben wurden wegen der geringen Konzentration von 1 % (g g⁻¹) Glycerol in der Eduktlösung unverdünnt nur mit Ionentauscher behandelt und über einen Filter mit 0,2 µm Porendurchmesser gefiltert auf die HPLC-Säule aufgegeben.

5.1.1. Temperatureinfluss (CSTR)

Zum Vergleich mit den Literaturergebnissen wurde im verwendeten Reaktor die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit dem Katalysator Zinksulfat (5 mmol L^{-1}) bestimmt. Zinksulfat hatte sich als guter Katalysator für die Dehydratisierung von Glycerol in Wasser erwiesen [Ott-2005]. Es ergeben sich bei verschiedenen Temperaturen ($350 - 400^\circ\text{C}$) folgende Umsatz- und Ausbeuteverläufe (Acrolein) in Abhängigkeit der Verweilzeit (Abbildung 5.1-2). Die Selektivität zu Acrolein zeigt keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, sodass die erhaltenen Ausbeuten an Acrolein vom Umsatz bestimmt sind. Bei den höchsten gemessenen Temperaturen ergeben sich somit auch die höchsten Ausbeuten von bis zu 30 %.

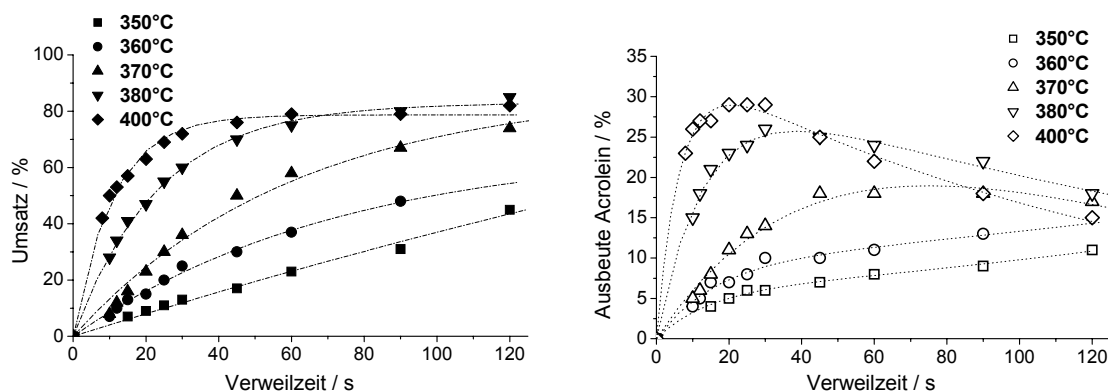


Abbildung 5.1-2: $U(\tau)$ -Diagramm (links) $A(\tau)$ -Diagramm (rechts): 10 g L^{-1} Glycerol in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ($350 - 400^\circ\text{C}$), 30 MPa und Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$.

Bei den Versuchen mit Zinksulfat zeigte sich bei langen Verweilzeiten und hoher Temperatur (380 und 400°C) eine Stagnation des Umsatzes. Dieses Phänomen wird im Zusammenhang mit den Versuchen mit Säure ebenfalls beobachtet und steht dort im Zusammenhang mit dem Abbau der Säure, der im Kapitel 5.5 diskutiert wird. Bei den Dehydratisierungsversuchen von Ott mit Zinksulfat war ebenfalls eine starke Abnahme des Umsatzanstieges bei langen Verweilzeiten und hohen Temperaturen zu beobachten [Ott-2005]. Michalik hat die Löslichkeit von Zinksulfat in Wasser bei hohem Druck und Temperatur gemessen. Während bei 350°C und 30 MPa, bzw. 366°C und 30 MPa die Löslichkeiten noch bei 2560 und 1230 ppm (g g^{-1}) liegen, sinken sie beim Übergang in das überkritische Gebiet (382°C) auf lediglich 290 ppm (g g^{-1}) [Mic-2008]. Bei den beiden höchsten gemessenen Temperaturen kann man folglich davon ausgehen, dass das Zinksulfat nicht mehr vollständig gelöst war, also

nicht mehr die ganze Menge des Katalysators zur Verfügung stand, was zu der Umsatzstagnation geführt haben könnte.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird die Aktivierungsenergie nach *Arrhenius* bestimmt. Die k -Werte werden unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung [Büh-2002, Ott-2005] nach Auftragung von $(c_0/c)-1$ gegen die Verweilzeit (kontinuierlicher Rührkessel) erhalten (Abbildung 5.1-3).

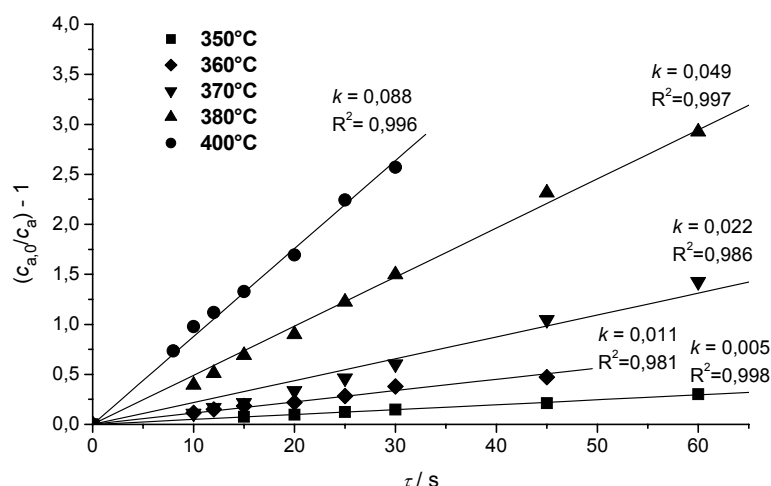


Abbildung 5.1-3: Auftragung von $(c_0/c)-1$ von Glycerol in Wasser mit Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ bei verschiedenen Temperaturen (350 - 400 °C) gegen τ zur Bestimmung der k -Werte.

Folgende Tabelle 5.1-2 fasst die bestimmten k -Werte zusammen.

Tabelle 5.1-2: k -Werte der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser mit Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$.

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	R^2
350	0,005	0,998
360	0,011	0,981
370	0,022	0,986
380	0,049	0,997
400	0,088	0,996

Aus den mittels der Steigungen der Fitgeraden bei kurzen Verweilzeiten ermittelten k -Werte, wird die Aktivierungsenergie durch Auftragung nach von $\ln k$ gegen T^{-1} nach *Arrhenius* bestimmt. Man erhält eine Aktivierungsenergie von $204 - 256 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einem präexponentiellen Faktor von $8 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$. Die große Spanne von fast 50 kJ mol^{-1} ergibt sich aus der Abweichung des Kurvenverlaufes von der linearen Form bei Berücksichtigung des Punktes (k -Wertes) bei 400°C . Werden nur die übrigen Temperaturen (nahkritischer Bereich $350 - 380^\circ\text{C}$) verwendet, ergibt sich eine fast 50 kJ mol^{-1} höhere Aktivierungsenergie

(Abbildung 5.1-4). Dies könnte durch einen Mechanismuswechsel zu radikalischen Reaktionen bei Temperaturen um 400 °C begründet sein.

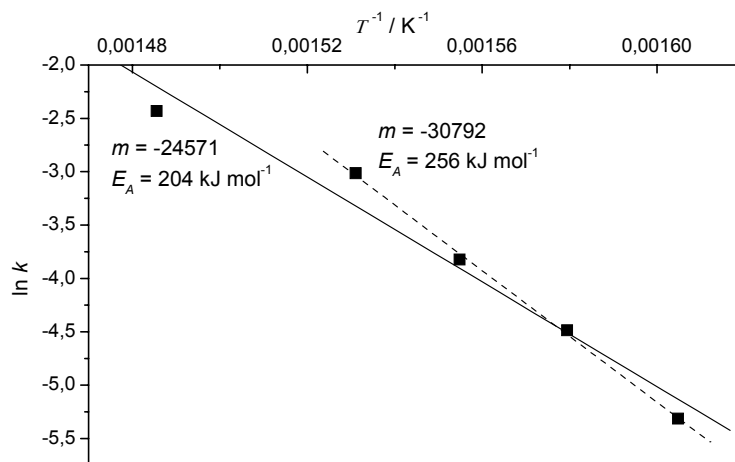


Abbildung 5.1-4: Auftragung von $\ln k$ gegen T^{-1} zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach *Arrhenius* für die Dehydratisierung in Wasser mit Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ zwischen 350 °C und 400 °C.

Die Aktivierungsenergie von $204 - 256 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt deutlich über der von *Ott* ebenfalls mit Zusatz von ca. $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ allerdings zwischen 300 und 360 °C und 25 MPa bestimmten von 144 kJ mol^{-1} [Ott-2005]. Für die starke Abweichung kann außer dem anderen Temperaturbereich (hier 350 - 400 °C) und Wandeffekten durch die Verwendung anderer Reaktoren (Material und Art) keine Erklärung gefunden werden.

5.1.2. Einfluss des Katalysators (CSTR)

In Wasser wurden verschiedene, bereits in der Literatur beschriebene, Katalysatorzusätze eingesetzt, da dieselben Katalysatorzusätze auch in den Lösemittelgemischen getestet werden sollten und dazu eine Vergleichsbasis im hier verwendeten Reaktor bestehen sollte. Zum Einsatz kamen neben den aus der Literatur bekannten Zinksalzen ($5 - 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$) auch Schwefelsäure ($5 - 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in verschiedenen Konzentrationen. Als Referenz dient ein Versuch ohne Zusatz.

Exemplarisch werden Konzentrationsverläufe (Abbildung 5.1-5) der Edukte und Produkte der Dehydratisierung von Glycerol mit verschiedenen Zusätzen vorgestellt.

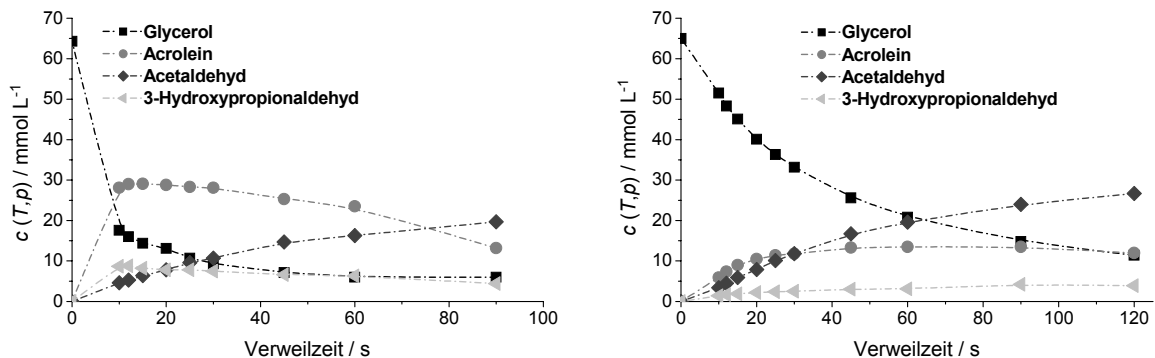


Abbildung 5.1-5: Konzentrationsverläufe von Glycerol, Acrolein, Acetaldehyd und 3-Hydroxypropionaldehyd in 100 % Wasser bei 370 °C, 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (links) und 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ (rechts).

Der Konzentrationsverlauf des Acroleins zeigt ein deutlich stärker ausgeprägtes Maximum mit Zusatz von Säure ($c_{\text{max}} = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) als mit Zusatz von Zinksulfat ($c_{\text{max}} = 12 - 15 \text{ mmol L}^{-1}$). Der Anstieg der Konzentration des Folgeproduktes Acetaldehyd ist bei Zusatz von Zinksulfat größer. Dies entspricht den Ergebnissen von *Antal et al.* (aus Ant-1987 b), die eine Hemmung der Abreaktion von Acrolein über 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acetaldehyd (Retroaldolkondensation) mit Zugabe von Säure zeigen.

Den Umsatzverlauf mit der Verweilzeit mit verschiedenen Zusätzen zeigt Abbildung 5.1-6.

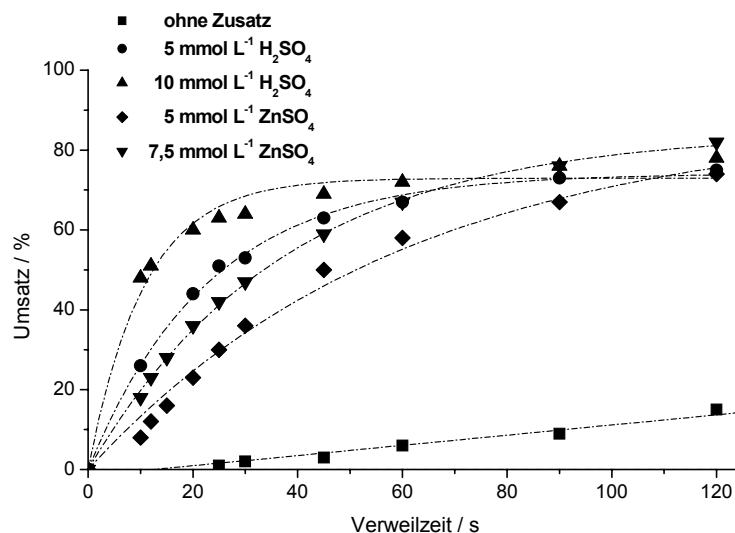


Abbildung 5.1-6: $U(\tau)$ -Diagramm: 10 g L⁻¹ Glycerol in Wasser bei 370 °C und 30 MPa mit Zusatz von 5 bzw. 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ und 5 bzw. 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ und zum Vergleich ohne Zusatz.

Die Vergleichsmessung ohne Zusatz zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung von Glycerol durch die katalytische Wirkung der aus der Autoprotolyse von Wasser gebildeten freien Protonen nicht hinreichend schnell ist. Es wird selbst bei 120 s Verweilzeit nur knapp 15 % Umsatz erhalten. Die Dehydratisierung von Glycerol kann nicht zu den Reaktionen gerechnet werden, die in nah- und überkritischem Wasser ganz ohne Zusatz von Katalysatoren (mit befriedigendem Umsatz) ablaufen [Hun-2004]. Vor allem bei kurzen Verweilzeiten sind die Umsätze bei Zusatz von Säure deutlich höher als bei Zusatz von ZnSO_4 . Bei längeren Verweilzeiten zeigt der Verlauf der Messpunkte mit Säure eine Stagnation, mit Zinksulfat steigt der Umsatz wenn auch langsam weiter an. Dieses Phänomen, welches auf Abbaureaktionen der Schwefelsäure bei langen Verweilzeiten hindeutet, wird ausführlich in Kapitel 5.5 beschrieben.

Die durch Säurezugabe erhöhten Umsätze und Selektivitäten (ca. 10 %) ergeben zusammen eine deutlich höhere Ausbeute an Acrolein als bei Salzzusatz (Abbildung 5.1-7).

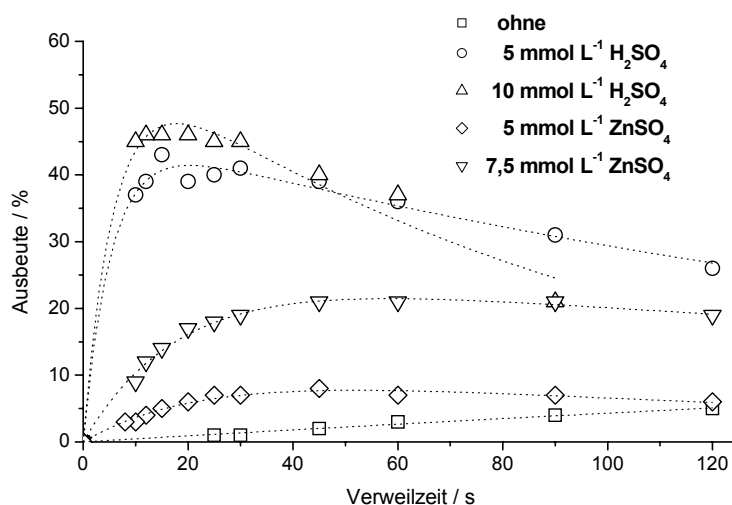


Abbildung 5.1-7: $A(t)$ -Diagramm: 10 g L⁻¹ Glycerol in Wasser bei 370 °C und 30 MPa mit Zusatz von 5 bzw. 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ und 5 bzw. 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ und zum Vergleich ohne Zusatz.

Die gute Performance des Katalysators Zinksulfat, die bei Ott im Rohrreaktor mit 5 mmol L⁻¹ (ca. 800 ppm (g g⁻¹)) bei 360°C und 25 MPa mit Selektivitäten von 75 % bei 55 % Umsatz angegeben waren, konnte sowohl in den Vorversuchen im Edelstahlrohr als auch im Edelstahl-Rührkessel nicht bestätigt werden [Ott-2005]. Es fiel auf, dass bei Ott in einer anderen Publikation die gleichen Selektivitäten und Umsätze mit Zusatz von lediglich 470 ppm (g g⁻¹) (= ca. 3 mmol L⁻¹) ZnSO₄ ($T = 360$ °C, $p = 25$ MPa) berichtet wurden [Ott-

2006a]. Mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurden im hier verwendeten Strömungsrohr wesentlich kleinere Umsätze erzielt. Im Rührkessel konnten mit 5 mmol L^{-1} ZnSO_4 Gesamtselektivitäten (Acrolein + 3-Hydroxypropionaldehyd) von 73 % erhalten werden ($p = 30 \text{ MPa}$), allerdings bei nur geringem Umsatz von ca. 10 %. Bei vergleichbaren 55 % Umsatz wurden mit 5 mmol L^{-1} ZnSO_4 zwischen 50 und 60 % Gesamtselektivität erhalten. Der Vergleich erfolgt hier mit der Gesamtselektivität zu Acrolein und 3-Hydroxypropionaldehyd, da bei Ott die Quantifizierung gaschromatographisch erfolgte und davon ausgegangen wird, dass bei den dabei üblichen Temperaturen kein 3-Hydroxypropionaldehyd („teilhydratisiertes“ Acrolein) detektiert werden konnte, da das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf der Seite des Acroleins liegt, während unter den hier verwendeten HPLC Bedingungen (25°C , wässrig) eine getrennte Quantifizierung möglich ist. Die Gleichgewichtskonstante K der Bildung von 3-Hydroxypropionaldehyd aus Acrolein liegt bei 25°C bei 21,2, bei 50°C jedoch nur noch bei 8,1 [Smi-1975].

Um das katalytische Potential weiterer Lewis-saurer Metallionen zu untersuchen, wurden Sulfate anderer zweiwertiger Übergangsmetalle als Katalysatoren eingesetzt. Untersucht wurde die Dehydratisierung in Wasser bei 350°C außer mit Zugabe von 5 mmol L^{-1} ZnSO_4 auch mit Zugabe von CuSO_4 , NiSO_4 und FeSO_4 . Abbildung 5.1-8 zeigt das kombinierte Umsatz-Selektivitätsdiagramm bei Einsatz der verschiedenen Metallsalze.

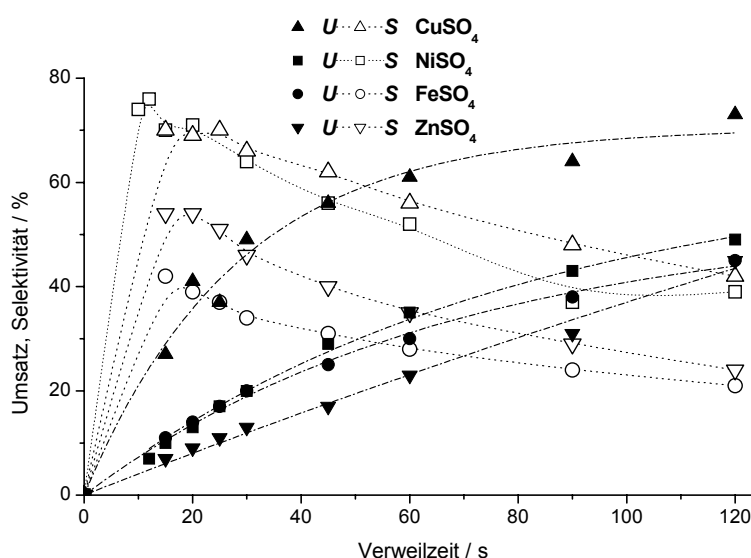


Abbildung 5.1-8: $U,S(t)$ -Diagramm: 10 g L^{-1} Glycerol in Wasser bei 350°C und 30 MPa mit Zusatz von je 5 mmol L^{-1} verschiedener Salze.

Bei Zusatz von Kupfersulfat kam es auf Grund der ausgeprägten Redoxaktivität des Kupfers zu erheblichem Austrag des Reaktormaterials (z. B. Eisen) durch Oxidationsprozesse. Das reduzierte elementare Kupfer konnte im Filter nach dem Reaktor abgetrennt werden. Die Versuche sind wegen der unbekannten tatsächlichen Menge von anderen Metallionen in der Lösung nicht mit den Versuchen mit den weniger / nicht redoxaktiven zweiwertigen Metallionen vergleichbar, werden jedoch der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Werden nur die übrigen Salze bewertet, so zeigt NiSO_4 das beste Umsatz-Selektivitätsverhalten mit Ausbeuten von 20 % (mol mol^{-1}) ($U = 35 \%$, $S = 52 \%$) bei 350 °C.

Außer mit Sulfaten wurden zum Vergleich Versuche mit Zink- und Kupferacetat durchgeführt. Dies diente zur Klärung der Frage ob die erhöhten Umsatz- und Selektivitätswerte mit Zusatz von Zinksulfat im Vergleich zu Versuchen ohne Zusätze durch das Kation M^{2+} z. B. durch Komplexbildung verursacht werden, wie von Ott für 1,2- und 1,3-Propandiol beschrieben [Ott-2006b]. Mit beiden Zusätzen (Zink- und Kupferacetat je 5 mmol L^{-1}) konnte kaum Umsatz des Glycerols beobachtet werden. Mit Zusatz von 5 mmol L^{-1} Zinkacetat wurden selbst bei langen Verweilzeiten nur 3 % des Glycerols umgesetzt. Bei den Versuchen kam es bei langen Verweilzeiten zur Verstopfung der Rohre. Vermutlich sind unter den Bedingungen (350 °C) selbst 5 mmol L^{-1} Zinkacetat nicht mehr vollständig löslich, sodass der Einfluss des Kations Zn^{2+} durch diese Versuche nicht untersucht werden kann.

5.1.3. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Acrolein in Wasser

Zur Aufklärung der Reaktionsnetze wurde das Reaktionsverhalten von Acrolein unter Reaktionsbedingungen mit Zusatz von 5 mmol L^{-1} Zinksulfat und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure untersucht. Abbildung 5.1-9 zeigt Chromatogramme der Proben der beiden Versuchsreihen im Vergleich. Die Hauptprodukte waren 3-Hydroxypropionaldehyd, Acetaldehyd, und Formaldehyd. Bei Zusatz von Schwefelsäure wird etwas mehr Propionaldehyd gebildet, während bei Salzzusatz Aceton nachgewiesen werden konnte. Beide Substanzen kamen nur in geringen Mengen vor und wurden nicht quantifiziert. Die Retentionszeiten der durch HPLC identifizierten Produkte gibt Tabelle 5.1-3.

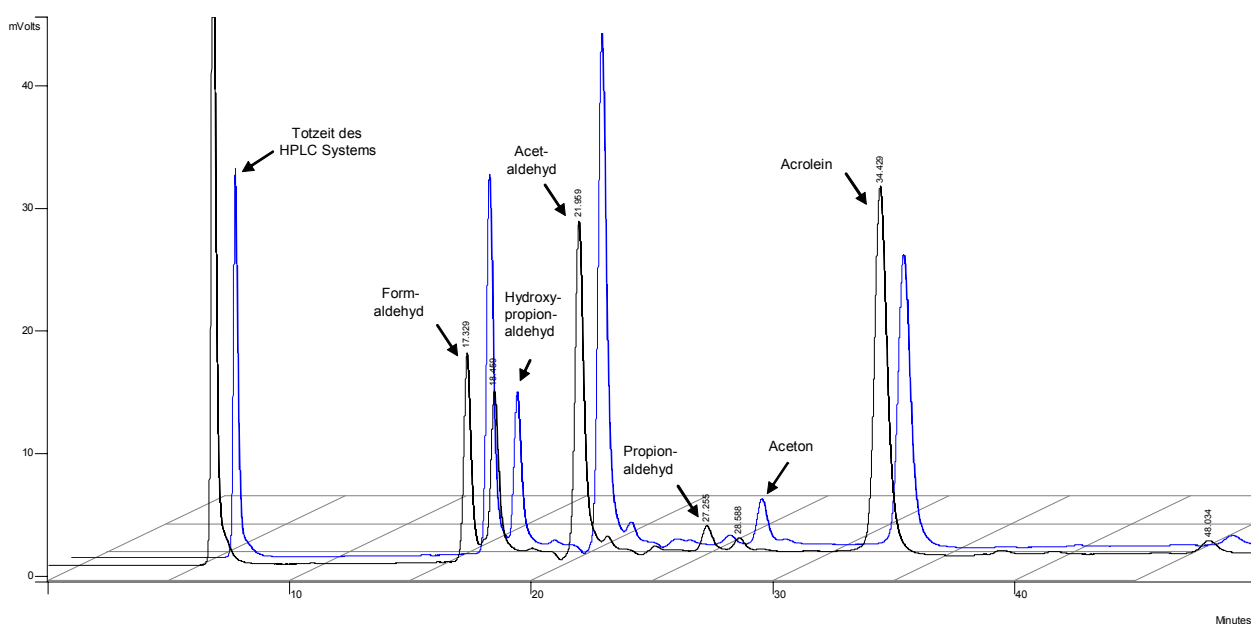


Abbildung 5.1-9: Chromatogramme einer wässrigen Probe von 0,5 % (g g^{-1}) Acrolein mit $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 350°C und 30 MPa (VWZ 120 s) (vorne) und einer mit Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ bei 350°C und 30 MPa (VWZ 120 s) (hinten).

Tabelle 5.1-3: Retentionszeiten der Substanzen bei der Umsetzung von Acrolein in Wasser.

Retentionszeit / min	Analyt
17,3	Formaldehyd
18,5	3-Hydroxypropionaldehyd
21,9	Acetaldehyd
27,3	Propionaldehyd
28,6	Aceton
34,4	Acrolein

Bei den Versuchen zum Reaktionsverhalten von Acrolein in nahkritischem Wasser wurde kein Glycerol als Produkt gefunden. Dies steht im Einklang mit den Aussagen von *Ott* und *Bühler* [Ott-2005, Büh-2002]. Die Addition von Wasser an Doppelbindungen (Acrolein) wird aus thermodynamischen Gründen nur bei geringeren Temperaturen beobachtet [Sav-1999, Hal-1950]. Bei den vergleichenden Versuchen (Säure - Salz) konnte noch einmal bestätigt werden, dass der Acroleinabbau mit Säurezusatz langsamer als mit Zusatz von Zinksulfat ist, da die Retroaldolreaktion zu Acetaldehyd und Formaldehyd gehindert ist. Die Selektivität zu Acetaldehyd liegt mit Säure ca. 10 - 15 % tiefer. Folgende Abbildung 5.1-10 zeigt die kombinierten Umsatz (Acrolein) / Selektivitätsverläufe für Acetaldehyd und 3-Hydroxypropionaldehyd (HPA).

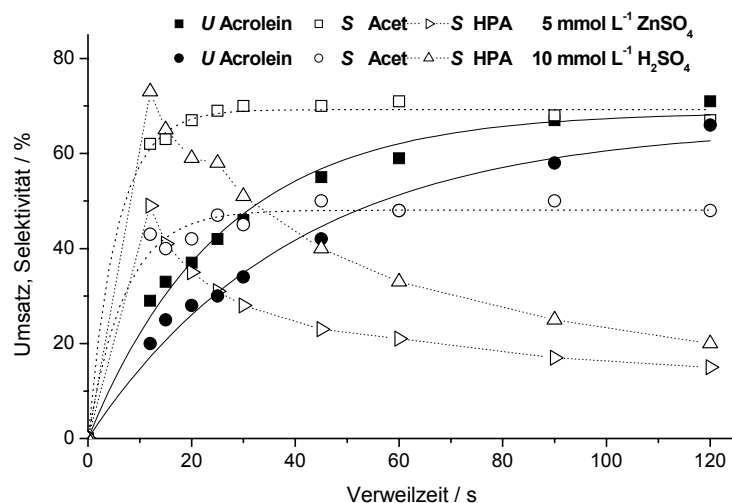


Abbildung 5.1-10: $U, S(t)$ -Diagramm: 5 g L⁻¹ Acrolein in Wasser bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ und 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (Acetaldehyd = Acet, 3-Hydroxypropionaldehyd = HPA).

Die Umsätze sind mit Zinksulfat ca. 5 - 10 % höher, allerdings wird mit Säure mehr „hydratisiertes“ Acrolein (3-Hydroxypropionaldehyd) nachgewiesen, da das Gleichgewicht zwischen Acrolein und 3-Hydroxypropionaldehyd säureabhängig ist. Die Bestimmung des 3-Hydroxypropionaldehydes wurde allerdings bei 25 °C mittels HPLC vorgenommen. Ob am Ausgang des Reaktors bei 350 °C 3-Hydroxypropionaldehyd vorliegt, kann durch die Versuche nicht bestätigt werden, da sich das 3-Hydroxypropionaldehyd auch erst bei Raumtemperatur aus Acrolein und Wasser in der Probe gebildet haben könnte. Der erhöhte Umsatz des Acroleins mit Zinksulfat resultiert aus der schnelleren Abreaktion zu Acetaldehyd.

Diese Voruntersuchungen sowie Überlegungen bezüglich der Löslichkeit von Salzen in weniger polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Aceton oder Essigsäure führten dazu, dass in den anderen Lösemitteln weitgehend Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt wurde.

5.2. Dehydratisierung von Glycerol in Methanol-Wassergemischen

Die Versuche im Edelstahl-Rohrreaktor unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Variation: T , p , Methanolkonzentration (c MeOH)) konnten den Temperaturbereich der Reaktion und den Konzentrationsbereich des Glycerols in der Eduktlösung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration für nachfolgende Versuche einschränken und erste Hinweise über den Reaktionsverlauf in Methanol geben. Die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der

physikalischen Einflussgrößen sowie Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsgefüges in Methanol werden im folgenden Kapitel 5.2.1 dargestellt und daraus die Versuche im kontinuierlichen Rührkessel hergeleitet.

Für die Messungen in Methanol-Wassergemischen im Rohr wurden folgende Parameter variiert.

Bedingungen im Rohrreaktor:

- Glycerolkonzentration 20 g L⁻¹, 50 g L⁻¹
- Methanolkonzentration 30 - 100 % (g g⁻¹)
- Schwefelsäurekonzentration 10 mmol L⁻¹
- Temperatur 300 - 370 °C
- Druck 25 - 35 MPa
- Verweilzeit 10 - 180 s

Bedingungen im kontinuierlichen Rührkessel:

Für die Messungen im kontinuierlichen Rührkessel wurde nach den Voruntersuchungen für die Lösemittel- und Katalysatorvariation eine Temperatur von 350 °C und 30 MPa Druck gewählt. Die weiteren teils konstant gehaltenen, teils variierten Konzentrationen werden nachfolgend aufgeführt.

- Glycerolkonzentration 20 g L⁻¹ (c MeOH ≤ 50 % (g g⁻¹))
- Glycerolkonzentration 50 g L⁻¹ (c MeOH ≥ 50 % (g g⁻¹)),
- Methanolkonzentration 50 und 100 % (g g⁻¹)
- Schwefelsäurekonzentration 10 und 20 mmol L⁻¹ (in 50 und 100 % (g g⁻¹) MeOH)
- Zinksulfatkonzentration 5 und 7,5 mmol L⁻¹ (in 50 % (g g⁻¹) MeOH)
- Temperatur 350 °C
- Druck 30 MPa
- Verweilzeit 10 - 120 s
- Temperaturvariation 300 - 360 °C (in 50 und 100 % (g g⁻¹) MeOH)
- Methanolkonzentrationsvariation 30 - 100 % (g g⁻¹)

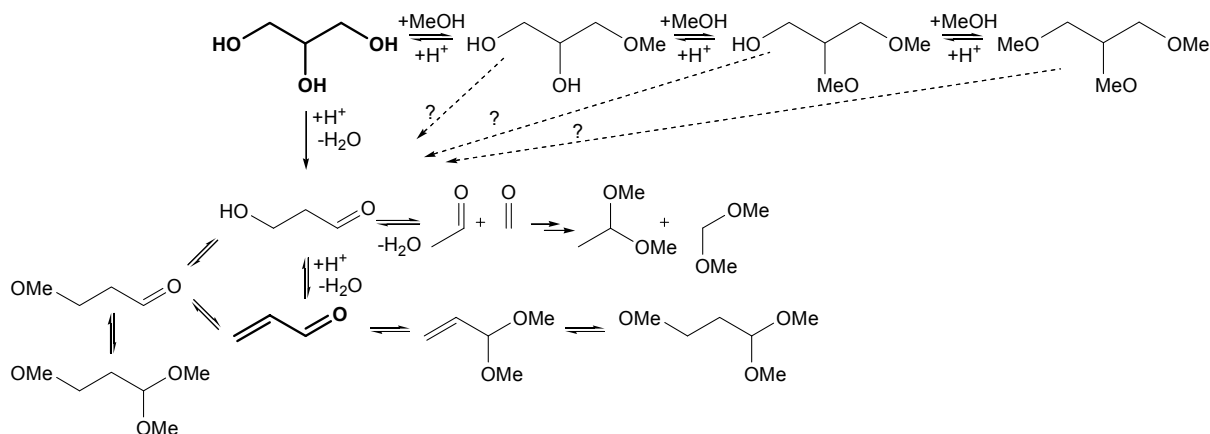
- Glycerolkonzentrationsvariation 25, 50 und 100 g L⁻¹ (in 100 % (g g⁻¹) MeOH, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄)
- Acrolein als Edukt 5 g L⁻¹ Acrolein in 50 und 100 % (g g⁻¹) MeOH (350 °C, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄)

Lösemittelspezifische Reaktionen in Wasser-Methanol

Zunächst wurden die reinen Lösemittel unter Reaktionsbedingungen mit Säurezugabe untersucht, um eventuell aus den Lösemitteln selbst generierte Produkte analytisch zu erfassen. Diese wurden dann bei der Auswertung der Messergebnisse nicht mit ausgewertet. Im Wasser-Methanol-Gemisch konnte die Veretherung zweier Lösemittelmoleküle zu Dimethylether beobachtet werden, was zu einem geringen Verlust an Lösemittel führte. Mit steigender Verweilzeit war eine stärkere Gasentwicklung zu beobachten. Die Zersetzung von Methanol bei hohem Druck und Temperatur ist im Zusammenhang von Messungen der physikalischen Parameter, wie z. B. der Dichte bekannt. In reinem Methanol wurden nach den Dichtemessungen in der Literatur die gasförmigen Produkte H₂, CO, CO₂ sowie Formaldehyd, Methylformiat und Dimethylether gefunden. Mit höherem Wassergehalt wird die Zersetzung des Methanols geringer [Baz-2004, Baz-2007].

Des Weiteren konnte die gewünschte Veretherung des Glycerols mit Methanol beobachtet werden, die zu einer Reduzierung der Reaktivität für Selbstpolymerisationen führen sollte. Es wurde dabei hauptsächlich der Monomethylether des Glycerols gefunden, der, wie durch Experimente gezeigt, sich schneller bildete als die Dehydratisierung zu Acrolein einsetzte. Über massenspektrometrische Untersuchungen konnten auch die Dimethylether des Glycerols nachgewiesen werden. Weitere Nebenprodukte, die durch Acetalbildung der Produkte Acrolein und Acetaldehyd mit den Lösemittelmolekülen entstehen, konnten in geringem Maße in der GC-Analytik nachgewiesen werden. Dies wird auf das saure Reaktionsmedium zurückgeführt bei dem das Gleichgewicht der Acetalbildung, bei den hier beobachteten Aldehyden auf der Aldehydseite liegt. Bei hohen Methanolkonzentrationen kam es jedoch zur Anlagerung des Methanols an die C-C-Doppelbindung, sowie gleichzeitig zur Acetalisierung des gebildeten 3-Methoxypropionaldehyd zum Methoxypropionaldehyddimethylacetal (Trimethoxypropan = TMP). Dies konnte durch gaschromatographische (massenspektrometrische) Bestimmung bewiesen werden.

Folgendes Reaktionsnetz wird für die Dehydratisierung von Glycerol in Methanol-Wassergemischen vorgeschlagen (Schema 5.2-1):



Schema 5.2-1: Reaktionsschema der Dehydratisierung von Glycerol in Methanol bzw. Methanol-Wassergemischen (nicht alle Reaktionspartner wie z. B. Wasser und Methanol dargestellt).

Ein Chromatogramm einer verdünnten Reaktorprobe zeigt Abbildung 5.2-1, die dazugehörigen Retentionszeiten Tabelle 5.2-1.

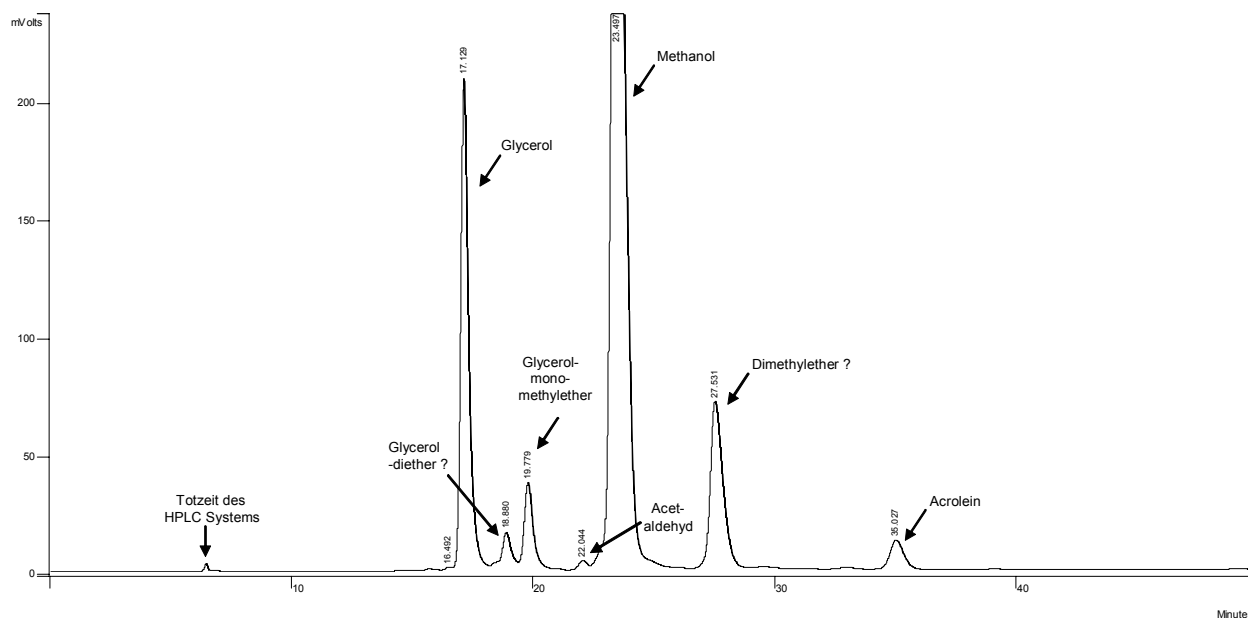


Abbildung 5.2-1: Chromatogramm einer verdünnten Probe von 50 g L⁻¹ Glycerol in 70 % (g g⁻¹) Methanol mit 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei 350 °C und 30 MPa (VWZ 30 s).

Tabelle 5.2-1: Retentionszeiten der Substanzen bei der Dehydratisierung von Glycerol in Methanol.

Retentionszeit / min	Analyt
17,1	Glycerol
18,9	Glyceroldimethylether ?
19,8	Glycerolmonomethylether
22,0	Acetaldehyd
23,5	Methanol
27,5	Dimethylether ?
35,0	Acrolein

Die Proben mussten zum Schutz der HPLC-Säule auf 10 % (g g⁻¹) Methanol verdünnt werden. Zusätzlich wurde die Probe mit Ionentauscher behandelt und über einen Filter mit 0,2 µm Porendurchmesser gefiltert auf die HPLC-Säule aufgegeben. Quantifiziert werden konnte Glycerol, Acrolein, Acetaldehyd und der Glycerolmonomethylether.

5.2.1. Versuche im Edelstahl Rohrreaktor

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Einfluss der Methanolkonzentration

Die Versuche im Rohrreaktor mit verschiedenen Konzentrationen an Methanol zeigten besonders bei langen Verweilzeiten einen Einfluss des Lösemittels auf den Umsatz an Glycerol. Folgende Graphiken (Abbildung 5.2-2) skizzieren die Umsatzverläufe aus den Versuchen in zwei verschiedenen Rohrreaktoren. ($V = 0,46 \text{ cm}^3$ für kurze Verweilzeiten, $V = 3,7 \text{ cm}^3$ für lange). Bei längeren Verweilzeiten sind die Umsätze in den Gemischen mit hohem Methanolgehalt geringer, bei kurzen Verweilzeiten ist dies noch nicht so ausgeprägt.

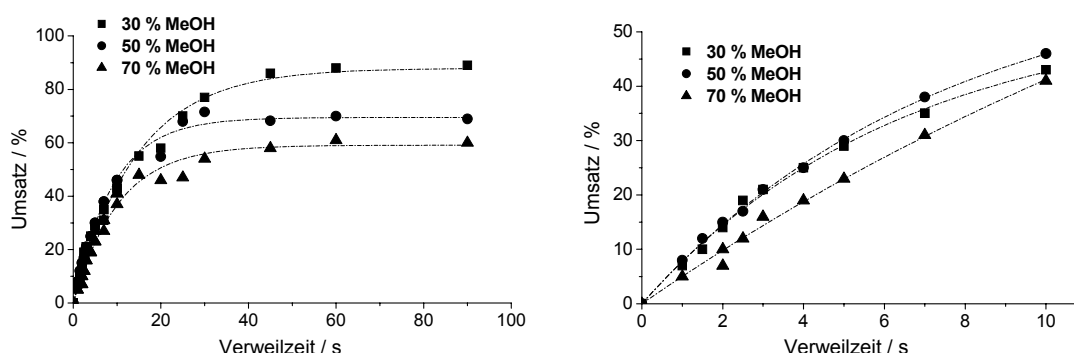


Abbildung 5.2-2: $U(\tau)$ -Diagramme für 50 g L⁻¹ Glycerol in 30, 50 und 70 % (g g⁻¹) Methanol und 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei 350 °C, 30 MPa: links: Gesamtausschnitt, rechts: vergrößerter Ausschnitt der kurzen Verweilzeiten.

Eine Beeinflussung der Reaktion durch Wandeffekte (unterschiedlicher Innendurchmesser in den verschiedenen Rohr-Reaktoren) wurde nicht untersucht, da es sich hierbei lediglich um Versuche handelte, die als Vorversuche gewertet wurden.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Temperatureinfluss

In den Methanol-Wassergemischen erwies sich unter Berücksichtigung des messbaren Verweilzeitbereiches das Temperaturintervall zwischen 340 und 370 °C hinsichtlich des Umsatz / Selektivitätsverhaltens als viel versprechend. In diesem Bereich war der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität zu Acrolein in den Lösemittel-Wassergemischen mit Methanolgehalten zwischen 30 und 70 % (g g⁻¹) gering. Bei geringeren Temperaturen waren die Umsätze zu gering, bei höheren Temperaturen lag das Selektivitätsmaximum durch die schnelle Abreaktion des Acroleins bei Verweilzeiten unterhalb des messbaren Verweilzeitbereiches. Deshalb wurden die meisten Versuche bei einer Temperatur von 350 °C durchgeführt.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Einfluss des Katalysators

Wie in den Untersuchungen in Wasser gezeigt werden konnte (Kap. 5.1.2), ist die Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. Selektivität zu Acrolein) im gewählten Temperaturbereich ohne Zugabe eines Katalysators zu gering. Die Versuche in den Rohrreaktoren in Methanol wurden deshalb mit 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure durchgeführt. Die Auswahl der Schwefelsäure erfolgte aus Stabilitäts- und materialtechnischen Gründen.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Einfluss der Glycerolkonzentration

Die Versuche ergaben eine erwartungsgemäß bessere Löslichkeit der gebildeten festen und flüssigen Nebenprodukte mit steigendem Anteil an organischer Komponente. So konnten vor allem bei hohen Konzentrationen an Methanol (≥ 50 % (g g⁻¹)) höhere Feedkonzentrationen (bis zu 10 % (g g⁻¹) in 100 % Methanol) an Glycerol gewählt werden, und ohne Verstopfungen der Rohre eine kontinuierliche Betriebsweise gewährleistet werden.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Druckeinfluss

In 100 % Methanol war im beobachteten Temperaturbereich (340 - 370 °C) kein Druckeffekt auf den Umsatz der Reaktion festzustellen. Dies steht im Einklang mit der Literatur über die Dehydratisierung von Glycerol bzw. allgemein Dehydratisierungen in nah- und überkritischem Wasser. In 50 % (g g⁻¹) Methanol konnte ein größerer Umsatz (bis zu 20 %) bei höherem

Druck (35 MPa im Vergleich zu 25 MPa) beobachtet werden. Eine Abhängigkeit der Selektivität vom Druck konnte nicht eindeutig bewiesen werden, da die Unterschiede in der Selektivität im Bereich des Messfehlers liegen (etwas höhere Selektivitäten (5 %) wurden mit 25 MPa erhalten).

In der Literatur werden Druckeinflüsse auf die Kinetik einer Reaktion meist über die Änderung der Dielektrizitätskonstante oder des Ionenproduktes des Lösemittels erklärt. Ein „direkter“ Druckeinfluss auf Reaktionen über das Aktivierungsvolumen wird z. B. für *Diels-Alder* Reaktionen in überkritischen Medien gefunden, jedoch nicht für Dehydratisierungen [Kru-2006]. Im für diese Reaktion interessanten Temperaturbereich von 340 - 370 °C ist die Eigendissoziation des reinen Wassers bei 25 MPa geringer als bei 35 MPa. Erwartungsgemäß sollte die Reaktion in Wasser bei höherem Druck wegen der höheren „Katalysatorkonzentration“ schneller sein. Da dies jedoch kein direkter Druckeinfluss ist, und der Einfluss der Dielektrizitätskonstante und des Ionenproduktes vor allem bei den Lösemittelgemischen durch fehlende physikalische Parameter nicht abgeschätzt oder experimentell bestimmt werden kann, wird der Druck im Folgenden wegen der Vergleichbarkeit in den verschiedenen Lösemitteln konstant bei 30 MPa gehalten. Selbst bei konstantem Druck sind die Lösemittelparameter wie Dichte, Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt durch die variablen Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Lösemittel unterschiedlich. So ist eine experimentelle Beobachtung meist nicht eindeutig einer Ursache (z. B. physikalischer Eigenschaft) zuzuordnen.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Ergebnisse bezüglich des Reaktionsnetzes

Bei den Versuchen zur Dehydratisierung von Glycerol in Methanol konnte der Mono- und Dimethylether des Glycerols nachgewiesen werden. Durch die Versuche im Strömungsrohr mit dem kleinsten Volumen ($V = 0,46 \text{ cm}^3$, VWZ = 1 - 10 s) konnte gezeigt werden, dass die nachweisbare Menge des Glycerolmonomethylethers (MME) schon bei kurzen Verweilzeiten mit steigendem Methanolgehalt höher ist. Das Verhältnis der Selektivitäten zu Acrolein und zu MME liegt bei geringen Methanolkonzentrationen und kurzen Verweilzeiten (1 – 3 s) bei 2:1 und bei großen Methanolkonzentrationen (100 %) bei kurzen Verweilzeiten (1 – 3 s) bei 1:2 (siehe Abbildung 5.2-3).

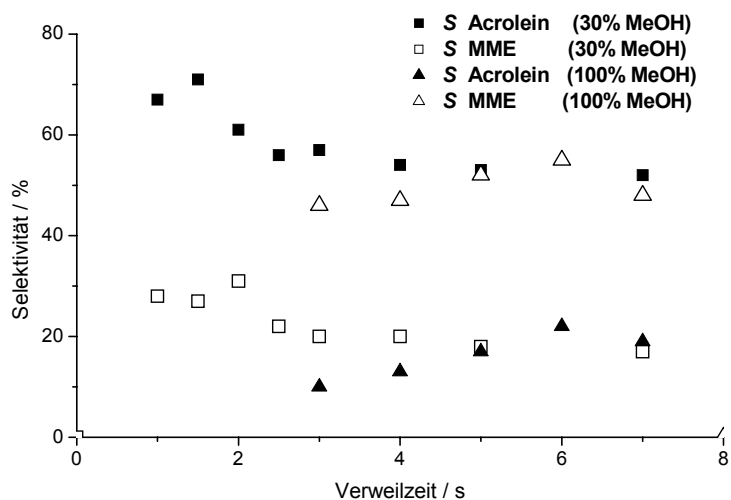


Abbildung 5.2-3: $S(\tau)$ -Diagramm der Selektivitäten zu Acrolein und zum Glycerolmonomethylether (MME) in 30 und 100 % Methanol bei 350 °C und mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Das Verhältnis der Selektivitäten kehrt sich demnach mit steigendem Methanolgehalt um; dies verdeutlicht, welchen großen Einfluss die Etherbildung bei hohen Methanolkonzentrationen auch auf die Abreaktion des Glycerols zu Acrolein hat.

Eine leichte Abnahme der Selektivität zu MME in 30 % (g g⁻¹) Methanol bis hin zu 10 s Verweilzeit zeigt, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die die Bildung von Glycerol aus MME und damit die Abreaktion zu Acrolein wieder zulässt.

Bei langen Verweilzeiten (90 - 120 s) liegt die Selektivität zu MME in Wasser-Methanolgemischen mit hohem Methanolgehalt noch bei bis zu 40 %. Der Grund für diese hohen Gehalte von MME selbst bei langen Verweilzeiten ist nur durch große Gleichgewichtskonstanten erklärbar. Dies bedeutet, dass Glycerol in den Gleichgewichten der Etherbildung zeitweise gebunden ist und erst sehr langsam wieder zur Abreaktion zur Acrolein zur Verfügung steht.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Zusammenfassung (Methanol)

Die Versuche im Edelstahlreaktor konnten den Temperaturbereich der Reaktion eingrenzen, einen ersten Eindruck bezüglich des Einflusses des Anteils an organischer Komponente im Lösemittelgemisch auf das Reaktionsnetz geben und zeigen, dass mit erhöhtem Anteil Methanol auch mit höherer Eduktkonzentration an Glycerol eine kontinuierliche Reaktionsführung möglich ist.

5.2.2. Einfluss des Lösemittels Methanol (CSTR)

Nach den Erkenntnissen aus den Versuchen im Strömungsrohr wurde auch im kontinuierlichen Rührkessel eine Variation der Lösemittelzusammensetzung bei 350 °C und 30 MPa durchgeführt. Es ergeben sich ähnliche Beobachtungen wie im Strömungsrohr. Der Glycerolumsatz (Anfangs-, als auch Endumsatz) ist mit größerem Anteil an organischer Komponente geringer und zeigt bei langen Verweilzeiten nur noch geringe Änderungen. Als Ursachen für diese beobachtete Stagnation des Umsatzes können folgende drei Gründe genannt werden: Abbaureaktionen der Schwefelsäure unter Reaktionsbedingungen (Kapitel 5.5), Fehler in der analytischen Bestimmung des Glycerols (Veränderung der Gleichgewichtslage) (Kapitel 5.6.2) und die Etherbildung des Glycerols mit dem Lösemittel unter Reaktionsbedingungen. Wie bereits aus den Versuchen im Rohrreaktor bekannt (5.2.1), müssen sowohl die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Glycerolmethylether, wie auch die Gleichgewichtskonstanten dieser Nebenreaktionen sehr groß sein. Diese temporäre „Bindung des Glycerols als Ether“ kann dazu führen, dass im Verweilzeitbereich von 30 - 120 s nur ein geringer Umsatzanstieg auftritt. Dieser langsame Umsatzanstieg wird vermutlich von der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Abbau des Katalysators Schwefelsäure so überlagert, dass keine Erhöhung im Umsatz mehr analytisch erfassbar ist. Eine Rückreaktion (= Gleichgewichtsreaktion) von Acrolein über 3-Hydroxypropionaldehyd zu Glycerol, die auch zu einer Umsatzstagnation führen könnte, wird durch Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Acrolein unter Reaktionsbedingungen ausgeschlossen.

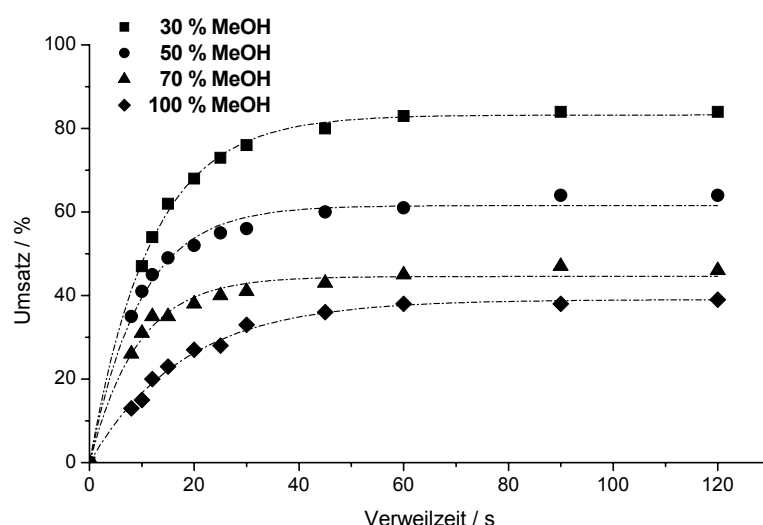


Abbildung 5.2-4: $U(\tau)$ -Diagramm: 20 - 50 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Methanol (30 - 100 % (g g⁻¹)) bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Als Erklärung für den bereits im Anfangsbereich (kurze Verweilzeiten) geringeren Umsatz (Abbildung 5.2-4) bei höherem Methanolgehalt könnten Lösemittelparameter wie die Dielektrizitätskonstante, die Polarität des Moleküls Methanol selbst und die Beeinflussung des Ionenproduktes des Wassers durch das organische Lösemittel dienen. Da es sich bei der Reaktion um relativ polare Moleküle und Übergangszustände handelt, würden diese mit steigender Methanolkonzentration und damit geringerer mittlerer Dielektrizitätskonstante, weniger gut stabilisiert. Es wäre hier interessant zu untersuchen, ob die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit der Dielektrizitätskonstante der Lösemittel korreliert werden könnten (*Kirkwood-Beziehung* s. Kapitel 2.1.4). Dies ist jedoch auf Grund der unbekannten Dielektrizitätskonstanten der Lösemittel-Wassergemische unter Reaktionsbedingungen nicht möglich. Über den Einfluss von Methanol als sekundäres Lösemittel auf die Dissoziation der Schwefelsäure und die Eigendissoziation von Wasser ist nichts bekannt. Jedoch ist anzunehmen, dass bei sinkender Wasserkonzentration das Gleichgewicht auf die Seite der undissoziierten Form verschoben wird. Konzentrationsbedingt sollten bei höherem Methanolgehalt ebenfalls weniger freie H^+ -Ionen vorliegen, die die Reaktion katalysieren können.

Die Überlegungen bezüglich der Polarität (Dielektrizitätskonstante) der Lösemittel-Wassergemische können auch zur Erklärung der erhöhten Selektivität zu Acrolein bei geringen Methanolkonzentrationen (siehe Abbildung 5.2-5) herangezogen werden.

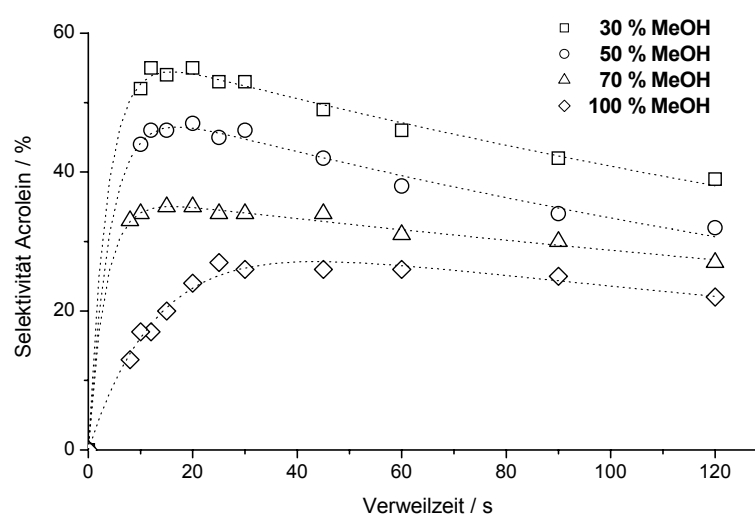


Abbildung 5.2-5: $S(t)$ -Diagramm: 20 - 50 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Methanol (30 - 100 % (g g⁻¹)) bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

In 30 % (g g^{-1}) Methanol wird eine max. Selektivität von 55 % bei 68 % Umsatz erhalten. Damit liegen die Selektivitäten unter denen in Wasser bei vergleichbaren Bedingungen ($S = 60 - 70$ % bei 65 - 70 % Umsatz).

In den Methanol-Wassermischungen können höhere Konzentrationen Glycerol (ca. 5 - 10 % (g g^{-1})) als in Wasser (ca. 1 % (g g^{-1})) eingesetzt werden, sodass die Raum-Zeit-Ausbeute höher ist.

5.2.3. Temperatureinfluss (CSTR)

Die Variation der Temperatur in 50 % (g g^{-1}) und 100 % (g g^{-1}) Methanol ergab die exemplarisch für einige Verweilzeiten aufgetragenen Umsatz- bzw. Ausbeutemaxima (Abbildung 5.2-6). Das Umsatz- bzw. Ausbeutemaximum in 50 % (g g^{-1}) Methanol liegt bei 340 °C ($\tau = 45, 90$ s), in 100 % Methanol eher bei 350 °C ($\tau = 45, 90$ s). Die Maxima liegen damit bei geringeren Temperaturen als in Wasser (370 °C).

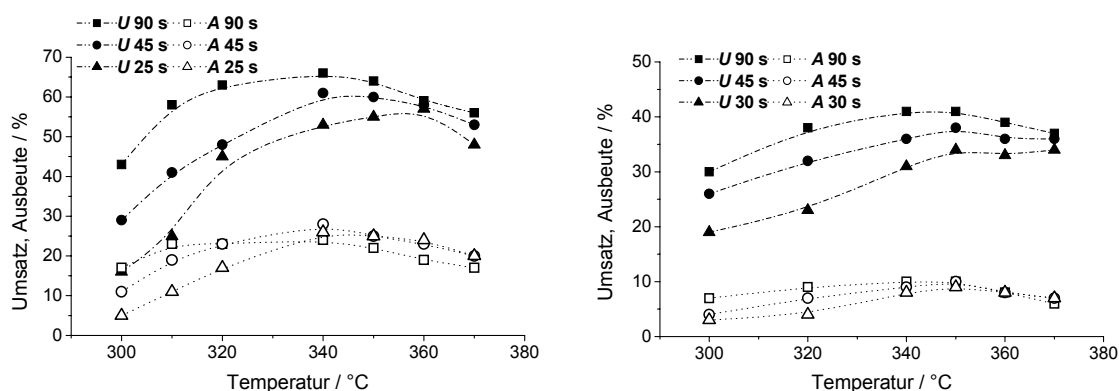


Abbildung 5.2-6: Umsatz und Ausbeuteverläufe mit der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten. (links: 50 % MeOH, rechts: 100 % MeOH)

Für die Reaktion in 50 % (g g^{-1}) Methanol wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus der Auftragung $(c_0/c)-1$ der Glycerolkonzentration gegen die Verweilzeit τ nach einer Reaktion erster Ordnung bestimmt (Abbildung 5.2-7).

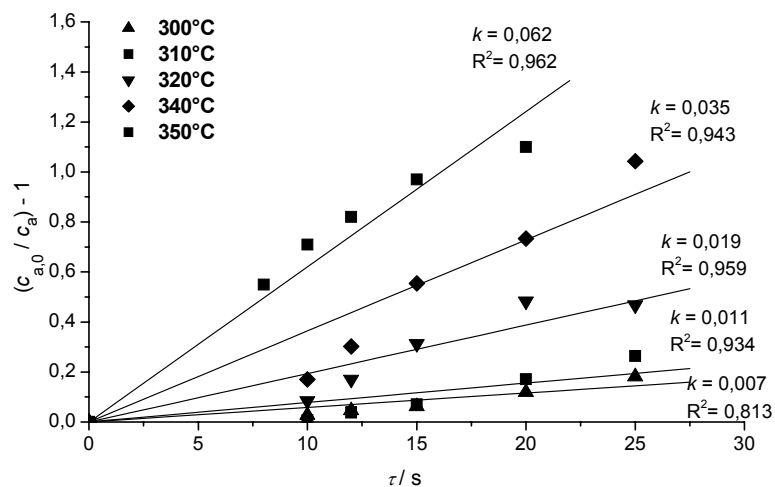


Abbildung 5.2-7: Auftragung von $(c_0/c_a) - 1$ von Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei verschiedenen Temperaturen (300 - 350 °C) gegen τ zur Bestimmung der k -Werte.

Aus den ermittelten k -Werten im Bereich von 300 - 360 °C und 30 MPa sowie 10 mmol L⁻¹ Säurezusatz ergibt sich nach *Arrhenius* eine Aktivierungsenergie von 120 kJ mol⁻¹ mit einem präexponentiellen Faktor von $5,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 5.2-8). Die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten können nicht als befriedigend gewertet werden.

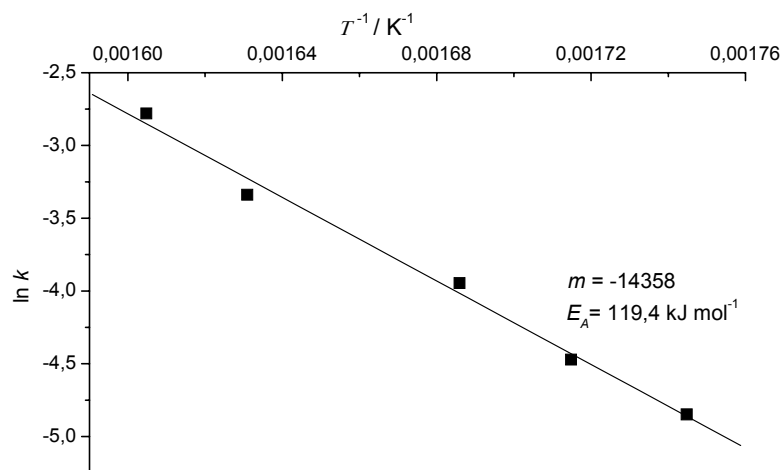


Abbildung 5.2-8: Auftragung von $\ln k$ gegen T^{-1} zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius für 50 % Methanol und Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ zwischen 300 °C und 350 °C.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 5.2-2, Tabelle 5.2-3) sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in 50 und 100 % Methanol für verschiedene Temperaturen zusammenfassend aufgeführt. Die Werte für 100 % Methanol wurden nach der gleichen

Methode nach einer Reaktion erster Ordnung ermittelt. In 100 % Methanol wurde eine Aktivierungsenergie von $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einem präexponentiellen Faktor von $8,9\cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Tabelle 5.2-2: k -Werte der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser-Methanol 50 % (g g^{-1}).

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	R^2
300	0,007	0,813
310	0,011	0,934
320	0,019	0,959
340	0,035	0,943
350	0,062	0,962

Tabelle 5.2-3: k -Werte der Dehydratisierung von Glycerol in Methanol.

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	R^2
300	0,007	0,966
320	0,009	0,967
340	0,016	0,989
350	0,017	0,975
360	0,021	0,915

5.2.4. Einfluss des Katalysators (CSTR)

Die Unterschiede im Umsatz- und Ausbeuteverhalten mit verschiedenen Katalysatoren (5 bzw. $7,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ oder $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) sind in 50 % (g g^{-1}) Methanol ähnlich der Beobachtungen in Wasser. Mit Säure werden deutlich höhere Umsätze und Ausbeuten erhalten. Selektivitäten werden nicht explizit gezeigt, da die Selektivität bei allen Katalysatoren ähnlich verlief.

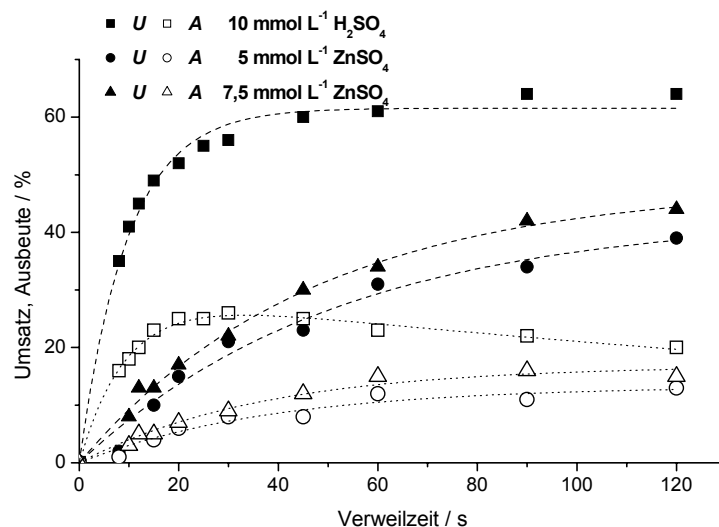


Abbildung 5.2-9: $U, A(\tau)$ -Diagramm: 50 - 100 g L⁻¹ Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 5 bzw. 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ oder 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

5.2.5. Einfluss der Glycerolkonzentration

Der Einsatz verschiedener Konzentrationen von Glycerol (25 - 100 g L⁻¹) in Methanol sollte zum einen aufzeigen, welche Glycerolkonzentration maximal möglich sind, zum anderen, ob sich Unterschiede im Umsatz- und Selektivitätsverhalten bei unterschiedlicher Glycerolkonzentration im Eduktstrom ergeben (vgl. Abbildung 5.2-10).

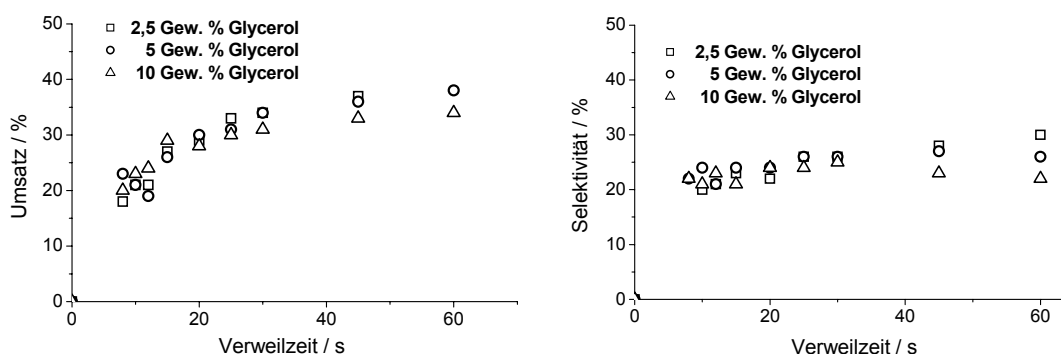


Abbildung 5.2-10: links: $U(\tau)$ -Diagramm, rechts: $S(\tau)$ -Diagramm: 25 - 100 g L⁻¹ Glycerol in Methanol bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Die Abweichungen der Umsatzverläufe für verschiedene Glycerolkonzentrationen liegen in den experimentellen Fehlergrenzen. Die Selektivität zu Acrolein ist ähnlich, jedoch bei

geringen Konzentrationen an Glycerol bei langen Verweilzeiten etwas höher. Vermutlich kommt es bei hohen Glycerolkonzentrationen zu Nebenreaktionen, die direkt von der Konzentration des Glycerols oder Acroleins abhängen, wie z. B. Polymerisationsreaktionen.

5.2.6. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Acrolein in Wasser-Methanol

Die Stabilität von Acrolein wurde ebenfalls in reinem Methanol und in einem Methanol-Wassergemisch mit 50 % (g g⁻¹) Methanolgehalt mit Zusatz von Mineralsäure untersucht. Exemplarisch ist das HPLC-Chromatogramm einer Probe in 50 % (g g⁻¹) Methanol dargestellt (Abbildung 5.2-11) und die Retentionszeiten der identifizierten Produkte in Tabelle 5.2-4 aufgeführt.

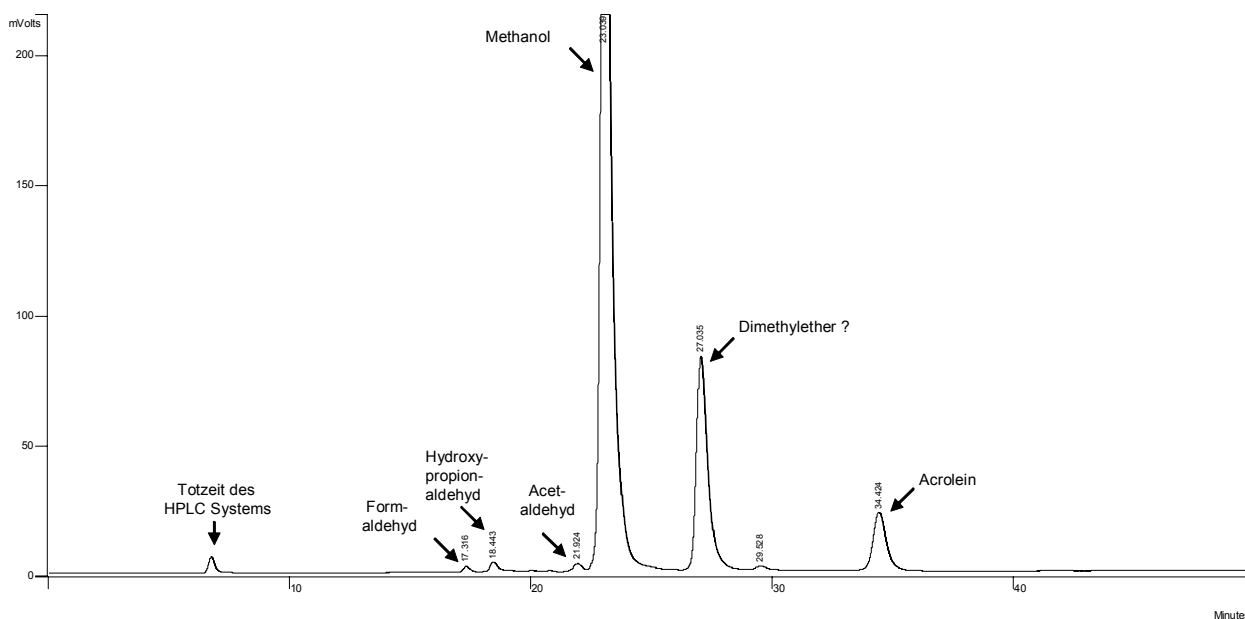


Abbildung 5.2-11: Chromatogramm einer Probe mit 10 g L⁻¹ Acrolein in 50 % (g g⁻¹) Methanol mit 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei 350 °C, 300 bar, $\tau = 45$ s.

Tabelle 5.2-4: Retentionszeiten der Substanzen bei der Dehydratisierung von Acrolein in Methanol.

Retentionszeit / min	Analyt
17,3	Formaldehyd
18,4	3-Hydroxypropionaldehyd
21,9	Acetaldehyd
23,0	Methanol
27,0	Dimethylether ?
34,4	Acrolein

Einen Vergleich des Reaktionsverhaltens von Acrolein unter Reaktionsbedingungen mit Zusatz von Schwefelsäure in 50 % (g g^{-1}) Methanol-Wasser und 100 % Methanol zeigt höhere Umsätze in 100 % Methanol (Abbildung 5.2-12). Der hohe Umsatz (50 % bei ca. 90 s VWZ) resultiert hier vermutlich aus den Reaktionen mit dem Lösemittel Methanol. Die entstehenden Reaktionsprodukte konnten nicht in der HPLC quantifiziert werden. In 50 % (g g^{-1}) Methanol sind die Umsätze ca. 10 % geringer ($U = 40\%$) und es wurden Acetaldehyd und 3-Hydroxypropionaldehyd als Reaktionsprodukte gefunden.

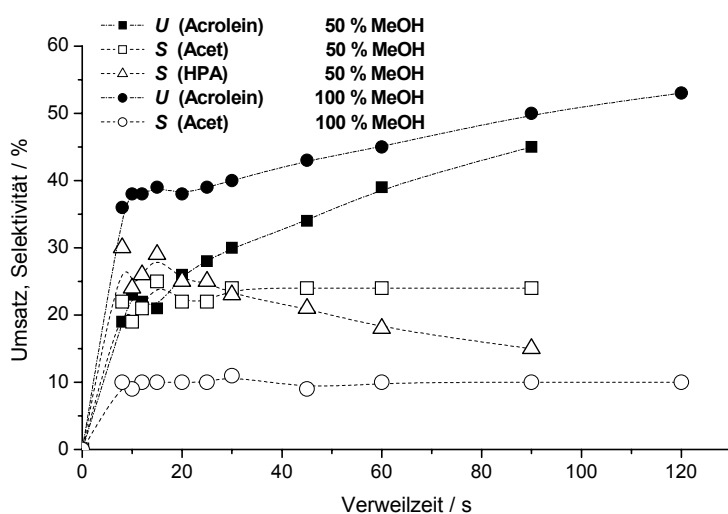


Abbildung 5.2-12: $U, S(\tau)$ -Diagramm: 10 g L^{-1} Acrolein in 50 % (g g^{-1}) Methanol-Wasser und in 100 % Methanol bei 350°C und 30 MPa mit Zusatz von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (Acetaldehyd = Acet, 3-Hydroxypropionaldehyd = HPA).

Die Ergebnisse aus den Versuchen des Acroleins in Methanol/Wasser konnten nicht zur Aufklärung des Reaktionsnetzes beitragen.

5.2.7. Vergleichende Versuche Methanol / Wasser (CSTR)

Der Vergleich der Ergebnisse mit Zusatz von ZnSO_4 in Wasser und in 50 % (g g^{-1}) Methanol bei 350°C und 370°C zeigt, dass bei 350°C zwischen den beiden Lösemitteln nur geringe Unterschiede in Umsatz und der Ausbeute an Acrolein festzustellen sind, bei 370°C jedoch in Wasser deutlich höhere Umsätze und Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 5.2-13).

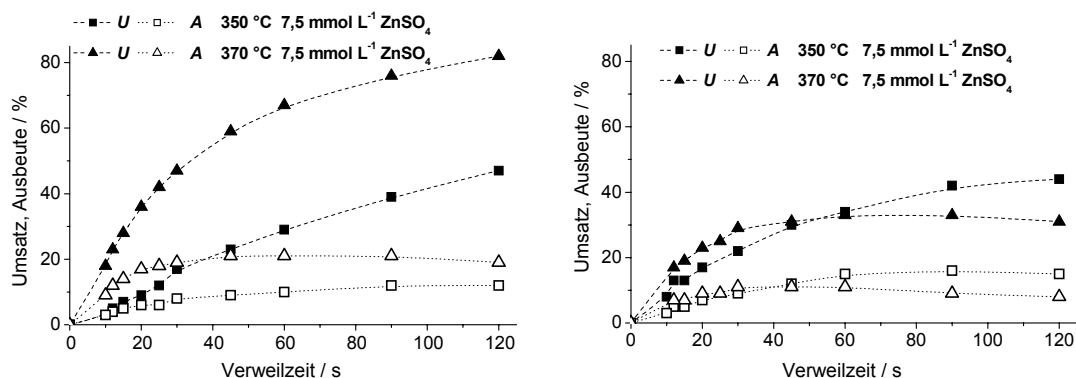


Abbildung 5.2-13: $U, A(\tau)$ -Diagramme: 10 g L⁻¹ Glycerol in Wasser (links) bzw. 50 g L⁻¹ Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol (rechts) bei 350 °C und 370 °C, 30 MPa mit Zusatz von 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

Während in Wasser bei 370 °C 7,5 mmol L⁻¹ Zinksulfat noch gut löslich sein sollte [Mic-2008], kann das in 50 % (g g⁻¹) Methanol nicht mehr vorausgesetzt werden. Die wegen der geringeren Dielektrizitätskonstante von Methanol angenommene schlechtere Löslichkeit von ZnSO₄ in 50 % (g g⁻¹) Methanol-Wassermischungen könnte erklären, warum auch mit Zinksulfatzusatz in Methanol-Wasser bei 370 °C eine so rasch eintretende Umsatzstagnation eintritt.

5.3. Dehydratisierung von Glycerol in Aceton-Wassergemischen

Es wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Variation T , p , Acetonkonzentration) im Edelstahl-Rohrreaktor Vorversuche durchgeführt, die insbesondere den Temperaturbereich und den Konzentrationsbereich des Glycerols in der Eduktlösung für weitere Versuche bereits einschränken konnten. Für die Messungen in Aceton-Wassergemischen im Rohrreaktor wurden folgende Parameter variiert.

Bedingungen im Rohrreaktor:

- | | |
|------------------------------|---|
| ○ Glycerolkonzentration | 20 g L ⁻¹ , 50 g L ⁻¹ |
| ○ Acetonkonzentration | 10 - 100 % (g g ⁻¹) |
| ○ Schwefelsäurekonzentration | 10 mmol L ⁻¹ |
| ○ Temperatur | 300 - 370 °C |
| ○ Druck | 30 MPa |
| ○ Verweilzeit | 10 - 180 s |

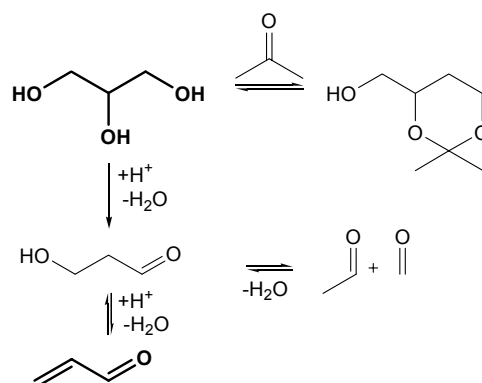
Bedingungen im kontinuierlichen Rührkessel:

Die Messungen in Aceton im kontinuierlichen Rührkessel wurden zum Vergleich mit den Versuchen in Methanol ebenfalls bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von 30 MPa durchgeführt. Für die Temperaturvariation wurde der Bereich von 300 °C bis 360 °C untersucht.

- | | |
|------------------------------|---|
| • Glycerolkonzentration | 20 g L ⁻¹ |
| • Acetonkonzentration | 10 - 100 % (g g ⁻¹) |
| • Schwefelsäurekonzentration | 10 mmol L ⁻¹ |
| • Temperatur | 350 °C |
| • Druck | 30 MPa |
| • Verweilzeit | 10 - 180 s |
| • Temperaturvariation | 300 - 360 °C (in 50 % (g g ⁻¹) Aceton, 10 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) |

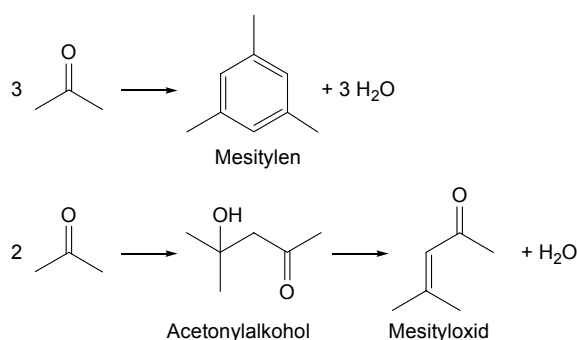
Lösemittelspezifische Reaktionen in Aceton-Wassergemischen

Im Reaktionssystem Glycerol in Wasser-Aceton konnte das direkte Acetalisierungsprodukt zwischen Glycerol und Aceton, das Solketal nur in sehr geringen Mengen in der gaschromatographischen Analytik nachgewiesen werden. Weitere lösungsmittelspezifische Produkte konnten nicht identifiziert werden, sodass das Reaktionsnetz gegenüber denen in anderen Lösemitteln vereinfacht ist (Schema 5.3-1).



Schema 5.3-1: Reaktionsschema der Dehydratisierung von Glycerol in Aceton bzw. Aceton-Wassergemischen.

Aus Aceton selbst konnte, wie bei *Bicker* beschrieben [Bic-2005], die Bildung von Mesityloxid beobachtet werden (Schema 5.3-2). Weiterhin ist die Bildung von Mesitylen nach *Bicker* möglich.



Schema 5.3-2: Nebenreaktionen des Acetons [Bic-2005].

Besonders bei geringen Acetonkonzentrationen kam es zur Bildung zahlreicher unbekannter Nebenprodukte. Teilweise waren die Proben zweiphasig. Die organische Phase enthielt bis zu 30 unidentifizierte Produkte. Aus diesem Grund wurden in Aceton nur wenige Messungen zum Vergleich mit den anderen Lösemitteln durchgeführt. Ein Beispiel GC-Chromatogramm der organischen Phase einer Versuchsreihe in 30 % Aceton zeigt Abbildung 5.3-1. Eine Zuordnung der Peaks wurde hier wegen der Vielzahl an unbekannten Produkten nicht vorgenommen.

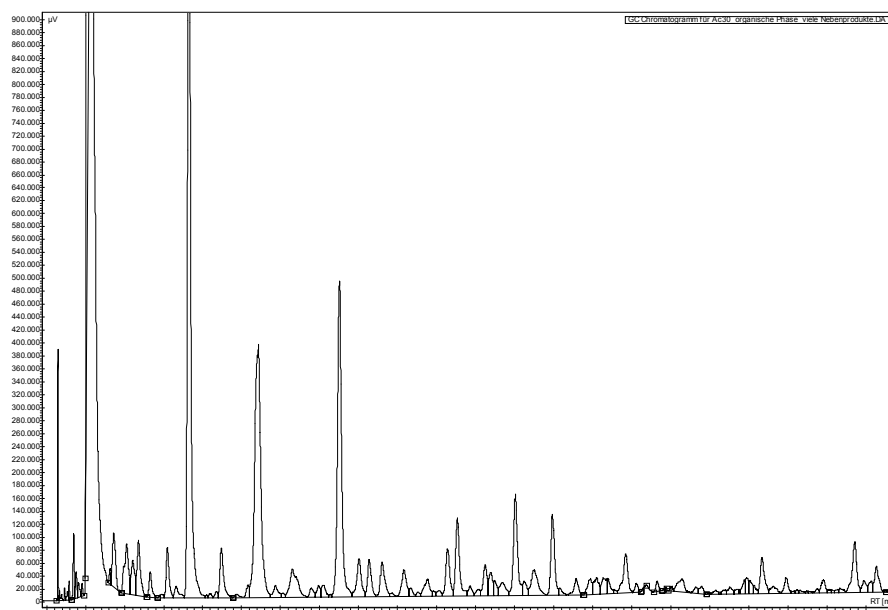


Abbildung 5.3-1: GC-Chromatogramm der organischen Phase einer Probe gemessen in 30 % (g g⁻¹) Aceton bei 350 °C und 30 MPa.

Da die Proben zum Schutz der HPLC-Säule auf 10 % (g g⁻¹) Aceton verdünnt werden und zusätzlich zur Abtrennung der Feststoffe über einen Filter mit 0,2 µm Porendurchmesser gefiltert werden mussten, sind die zahlreichen Nebenprodukte im HPLC-Chromatogramm nicht zu sehen. Die Analyse der Probe unter Zugabe eines Phasenvermittlers, der die wässrige und die organische Phase homogenisiert, war angesichts der Unverträglichkeit mit dem Säulenmaterial nicht möglich.

Ein HPLC-Chromatogramm einer in Aceton gemessenen Probe zeigt Abbildung 5.3-2 und die zugehörigen Retentionszeiten der identifizierten Produkte Tabelle 5.3-1.

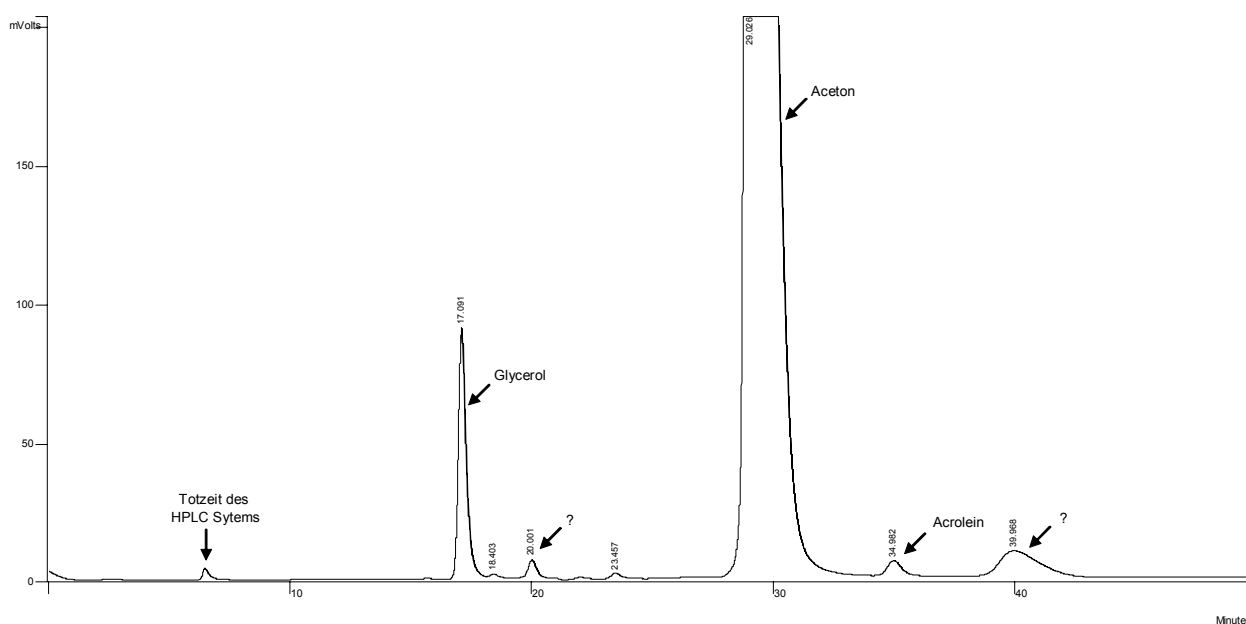


Abbildung 5.3-2: Chromatogramm einer verdünnten Probe von 20 g L^{-1} Glycerol in 70 % Aceton (g g^{-1}) mit $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 350°C und 30 MPa (VWZ 30 s).

Tabelle 5.3-1: Retentionszeiten der Substanzen bei der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser-Acetongemischen.

Retentionszeit / min	Analyt
17,1	Glycerol
20,0	unbekannt
29,0	Aceton
35,0	Acrolein
40,0	unbekannt

5.3.1. Versuche im Edelstahl Rohrreaktor

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Einfluss der Acetonkonzentration

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor zeigten im Vergleich mit den Messungen in Methanol ähnliche Einflüsse des Anteils an organischer Komponente im Lösemittel; mit steigendem Anteil der organischen Komponente wurden geringere Umsätze erhalten.

Es entstanden im Gegensatz zu den Messungen in Methanol wesentlich mehr Nebenprodukte in geringer Konzentration, die jedoch nicht weiter analysiert wurden.

Versuche im Edelstahl Rohrreaktor: Zusammenfassung (Aceton)

Auch in den Aceton-Wassergemischen ergab sich ein für Messungen sinnvolles Temperaturintervall zwischen 340 und 370 °C. Der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz und die Selektivität ist in diesem Bereich gering. Sowohl hinsichtlich des optimalen Temperaturbereiches und des Einflusses des Anteils an organischer Komponente im Lösemittelgemisch wurden ähnliche Ergebnisse wie in Methanol erhalten. Deshalb und wegen der erhöhten Bildung von Nebenprodukten wurden in Aceton weniger Messungen im CSTR durchgeführt als in Methanol.

5.3.2. Einfluss des Lösemittels Aceton (CSTR)

Wie Abbildung 5.3-3 verdeutlicht, wurde auch hier mit steigendem Organikanteil im Lösemittel geringerer Umsatz beobachtet. Der Verlauf des Umsatzes mit der Verweilzeit ist ähnlich den Versuchen in Methanol.

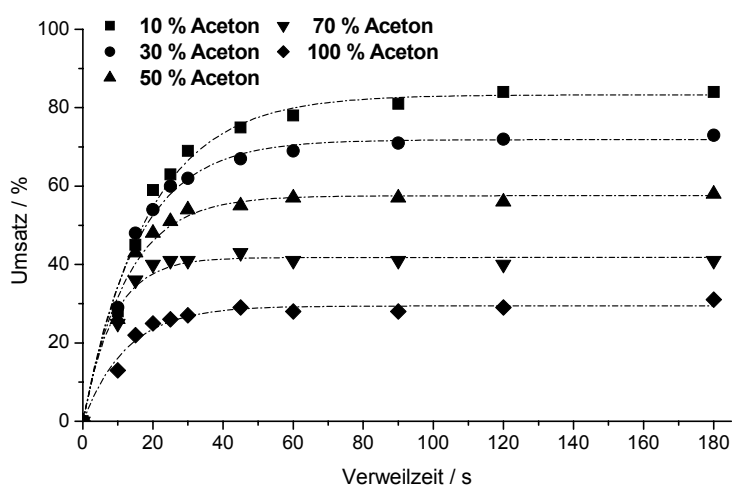


Abbildung 5.3-3: $U(t)$ -Diagramm: 50 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Aceton (10 - 100 % (g g⁻¹)) bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Die Selektivität ist, wie Abbildung 5.3-4 zu entnehmen, bei geringen Acetonkonzentrationen am höchsten und sinkt mit steigendem Acetongehalt. Die gleiche Abhängigkeit der Selektivität vom Anteil an organischer Komponente konnte auch in Methanol beobachtet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Selektivität zu Acrolein nur in drei unterschiedlichen Lösemittelgemischen aufgetragen.

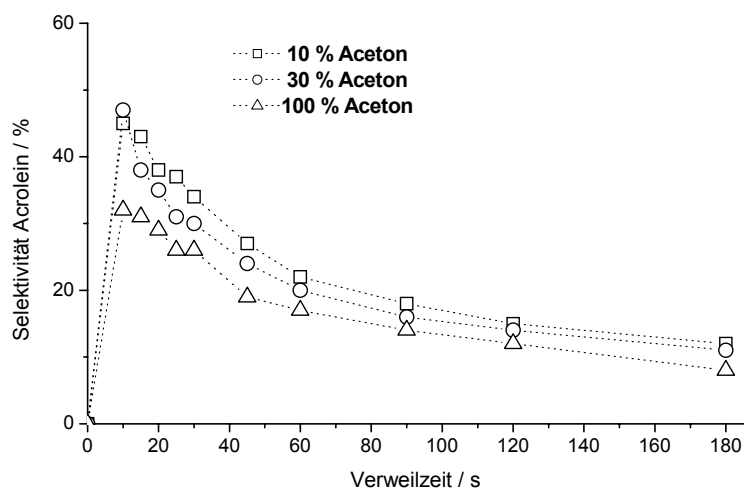


Abbildung 5.3-4: $S(\tau)$ -Diagramm: 50 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Aceton (10 - 100 % (g g⁻¹)) bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Als Gründe für die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität vom Anteil an organischer Komponente im Lösemittel können die bereits im Kapitel Methanol (5.2.2) diskutierten herangezogen werden. Dort wurde vor allem die niedrigere Dielektrizitätskonstante und damit die geringere Fähigkeit zur Stabilisation ionischer oder polarer Spezies als Ursache für die geringeren Umsätze und Selektivitäten mit steigendem Anteil an organischer Komponente vermutet.

5.3.3. Temperatureinfluss (CSTR)

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird analog dem Verfahren, welches bei Methanol angewendet wurde, auch in 50 % (g g⁻¹) Aceton (mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄) im Temperaturintervall von 300 - 360 °C bestimmt. Zunächst werden die k -Werte ermittelt (Abbildung 5.3-5) (siehe Tabelle 5.3-2) und daraus je nachdem, welche Punkte für die Geradenbestimmung genutzt werden (300 - 350 °C oder 320 - 360 °C), Aktivierungsenergien von 95 - 108 kJ·mol⁻¹ erhalten (Abbildung 5.3-6) (präexponentieller Faktor 3·10⁶ - 5·10⁷ s⁻¹); die Aktivierungsenergie ist demnach etwas geringer als in 50 % (g g⁻¹) Methanol.

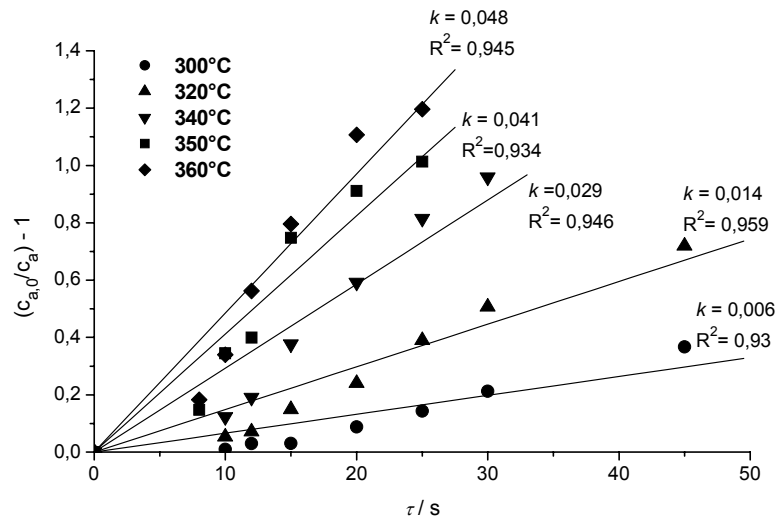


Abbildung 5.3-5: Auftragung von $(c_0/c_a)-1$ gegen τ in 50 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ bei verschiedenen Temperaturen (300 - 360 °C) zur Bestimmung der k -Werte.

Die Korrelationskoeffizienten der Geraden zur Bestimmung der k -Werte bei den unterschiedlichen Temperaturen sind schlechter als die in Methanol.

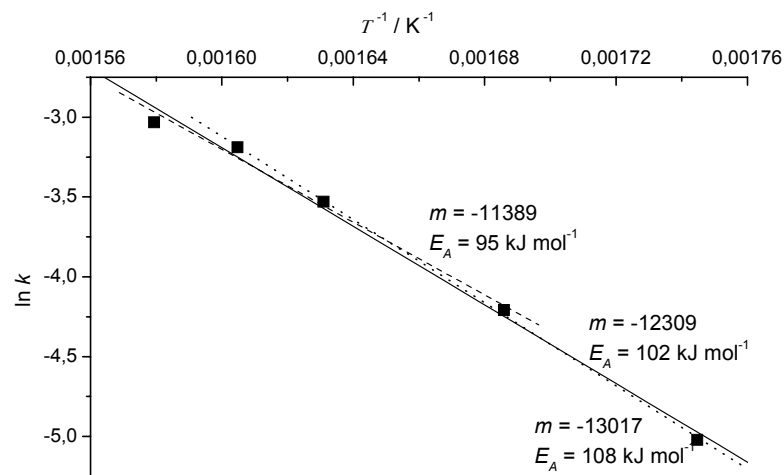


Abbildung 5.3-6: Auftragung von $\ln k$ gegen T^{-1} zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach *Arrhenius* für 50 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser und Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ zwischen 300 °C und 360 °C.

Tabelle 5.3-2: k -Werte der Dehydratisierung von Glycerol in Wasser–Aceton 50 % (g g⁻¹).

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	R^2
300	0,006	0,93
320	0,014	0,959
340	0,029	0,946
350	0,041	0,934
360	0,048	0,945

5.4. Dehydratisierung von Glycerol in Essigsäure-Wassergemischen

Durch die Versuche im *Hastelloy*[®]-Rohrreaktor (Variation T , p , Essigsäure- und Schwefelsäurekonzentration) konnten bereits viele Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsverhaltens von Glycerol in Essigsäure gewonnen werden, sodass im kontinuierlichen Rührkessel (*Inconel*[®]) nur noch wenige Versuche in einem eingeschränkten Parameterbereich durchgeführt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der physikalischen Einflussgrößen sowie Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsnetzes in Essigsäure werden im Kapitel 5.4.1 dargestellt und daraus die Versuche im kontinuierlichen Rührkessel hergeleitet.

Die Dehydratisierung in Essigsäure (AcOH) wurde im Rohrreaktor für folgende Versuchsbedingungen untersucht:

Bedingungen im Rohrreaktor:

- Glycerolkonzentration 50 g L⁻¹ ($c \text{ AcOH} \leq 50 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$)
- Glycerolkonzentration 100 g L⁻¹ ($c \text{ AcOH} > 50 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$),
- Essigsäurekonzentration 10 - 100 % (g g⁻¹) (ohne H₂SO₄)
- Schwefelsäurekonzentration ohne H₂SO₄
- Temperatur 350 - 370 °C
- Druck 25 und 35 MPa
- Verweilzeit 20 - 120 s

- Schwefelsäurekonzentrationsvariation 10 und 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (in 50 % (g g⁻¹) AcOH, 350 und 370 °C)
- Triacetin als Edukt 100 und 230 g L⁻¹ Triacetin in 100 % (g g⁻¹) AcOH (350 und 370 °C, 10 und 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄)

Bedingungen im kontinuierlichen Rührkessel:

Für die Messungen im kontinuierlichen Rührkessel (*Inconel*[®] 625) wurde nach den Voruntersuchungen für die Lösemittel- und Katalysatorvariation eine Temperatur von 350 °C und ein Druck von 30 MPa gewählt. Die weiteren teils konstant gehaltenen, teils variierten Konzentrationen werden nachfolgend aufgeführt.

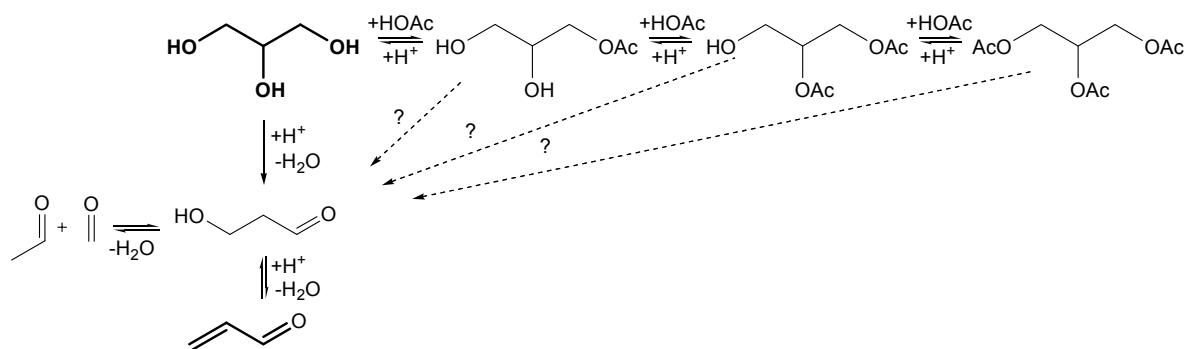
- Glycerolkonzentration 20 g L⁻¹
- Essigsäurekonzentration 50, 100 % (g g⁻¹)
- Schwefelsäurekonzentration 0, 10 und 20 mmol L⁻¹ (in 50 % (g g⁻¹) AcOH)
- Temperatur 350 °C
- Druck 30 MPa
- Verweilzeit 20 - 120 s
- Temperaturvariation 300 -370 °C

- Essigsäurekonzentrationsvariation 10 - 100 % (g g⁻¹)
- Triacetin als Edukt 48 g L⁻¹ Triacetin in 50 und 100 % (g g⁻¹) AcOH (350 °C, 10 und 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄)

Lösemittelspezifische Reaktionen in Essigsäure-Wassergemischen

Im Reaktionssystem der Dehydratisierung von Glycerol in Essigsäure-Wassermischungen kam es vor allem bei hohen Konzentrationen an Essigsäure zur Veresterung des Glycerols an allen drei OH-Gruppen zum Glyceroltriacetat (Triacetin), sowie zu Teilveresterungen (Monoacetine und Diacetine). Die Reaktionen mit dem Lösemittel verliefen wegen des starken Überschusses an Lösemittel deutlich schneller als die Dehydratisierung zu Acrolein. Reaktionsprodukte zwischen Acrolein und Essigsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Es wird folgendes vereinfachtes Reaktionsnetz (Schema 5.4-1) vorgeschlagen. Dabei werden nur die Reaktionen aufgeführt, die nachgewiesen werden konnten.



Schema 5.4-1: Vorgeschlagenes Reaktionsnetz in Essigsäure-Wasser (nicht alle Reaktionspartner wie z. B. Wasser und Essigsäure dargestellt).

Es konnte mittels der durchgeführten Experimente nicht eindeutig bewiesen werden, ob eine direkte Dehydratisierung aus den teilveresterten Glycerolderivaten möglich ist, oder ob die Dehydratisierung ausschließlich über Glycerol verläuft. Zur Aufklärung des Reaktionsnetzes wurde außer Glycerol auch Triacetin (Glyceroltriacetat) eingesetzt.

Abbildung 5.4-1 zeigt ein Chromatogramm einer verdünnten Probe in 90 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 350 °C und 30 MPa gemessen und Tabelle 5.4-1 die entsprechenden Retentionszeiten der bei der HPLC Analyse identifizierten Produkte.

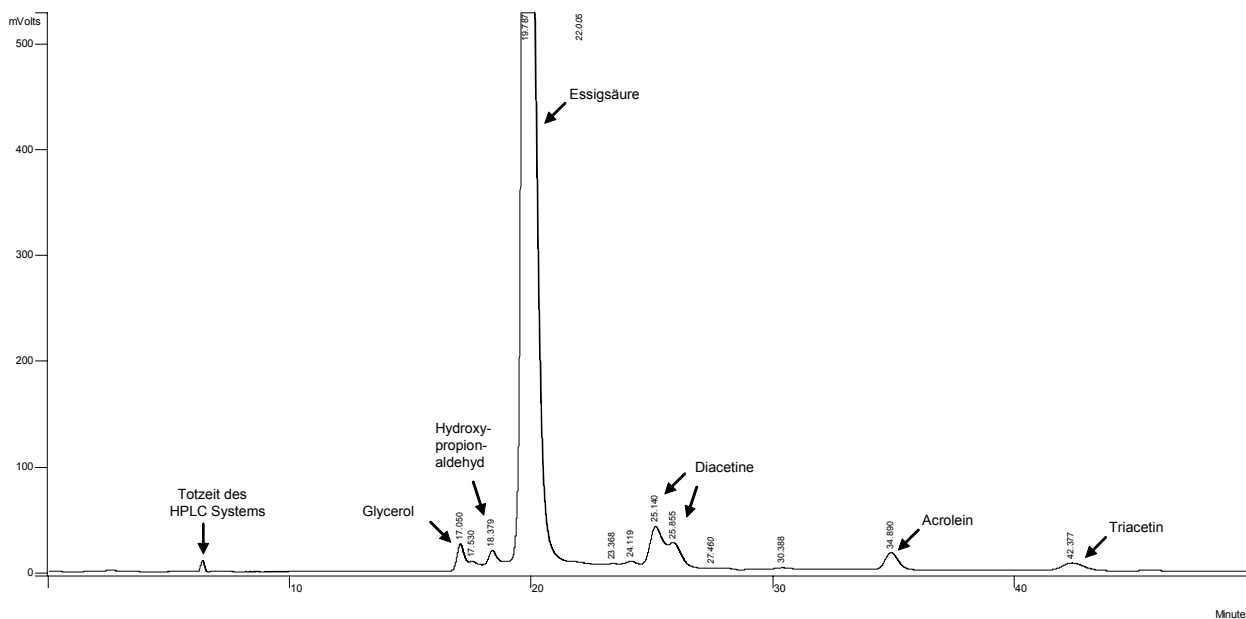


Abbildung 5.4-1: Chromatogramm einer verdünnten Probe von 100 g L^{-1} Glycerol in 90 % Essigsäure (g g^{-1}) mit 10 mmol L^{-1} H_2SO_4 bei 350 °C und 300 bar (VWZ 30 s, Reaktor: *Hastelloy*[®] Rohr).

Tabelle 5.4-1: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen der Dehydratisierung von Glycerol in Essigsäure-Wassergemischen.

Retentionszeit / min	Analyt
17,1	Glycerol
18,4	3-Hydroxypropionaldehyd
19,8	Essigsäure
25,1 / 25,9	Diacetin
34,9	Acrolein
42,4	Triacetin

Die Proben mussten zum Schutz der HPLC-Säule auf 10 % (g g^{-1}) Essigsäure verdünnt werden. Zusätzlich wurden die Proben mit Ionentauscher behandelt und über einen Filter mit $0,2 \mu\text{m}$ Porendurchmesser gefiltert auf die HPLC-Säule aufgegeben.

Bei den Versuchen in Essigsäure kam es zu erheblicher Nebenproduktbildung, sodass die Proben mit hohem Essigsäuregehalt bzw. hohem Glycerolgehalt schwarz gefärbt waren, und schwarze Feststoffe enthielten. In der HPLC-Analytik war diese erhöhte Nebenproduktkonzentration nicht zu sehen, da die festen Nebenprodukte durch die Filtration abgetrennt wurden und die Proben stark verdünnt werden mussten. Die Feststoffe wurden nicht weiter untersucht. Vermutlich handelt es sich dabei vorwiegend um Pyrolyse- und Polymerisationsprodukte. Die Mono- und Diacetine konnte nicht quantifiziert, jedoch in der HPLC-Analytik qualitativ nachgewiesen werden. Dies, sowie auch die starke Bildung von schwerlöslichen Nebenprodukten führte zu einer niedrigen Kohlenstoffwiederfindung (TOC = total recovered carbon) bei den Proben in Essigsäure (hohen Konzentrationen) von nur ca. 30 - 40 % des durch Glycerol eingesetzten Kohlenstoffes. Es wurde Glycerol, Acrolein, 3-Hydroxypropionaldehyd und Triacetin quantifiziert.

Korrosionserscheinungen erschwerten die Messungen in den Essigsäure-Wassergemischen. Diese traten vor allem an den Verbindungen zwischen *Hastelloy*[®] und Edelstahlelementen, die nicht vermieden werden konnten, auf sowie an den nur dünn mit *Inconel*[®] ummantelten Thermoelementen.

Die gebildeten Feststoffe verursachten ebenfalls Probleme bei der kontinuierlichen Reaktionsführung. Diese Faktoren führten dazu, dass die Messungen in Essigsäure, nachdem keine deutlich besseren Ergebnisse als in den anderen weniger problematischen Lösemitteln erzielt werden konnten, beendet wurden.

5.4.1. Versuche im *Hastelloy*[®] Rohrreaktor

Versuche im *Hastelloy*[®] Rohrreaktor: Einfluss der Essigsäurekonzentration

In Essigsäure wurde zuerst untersucht, ob die durch die Essigsäuredissoziation (und die Eigendissoziation des Wassers) zur Verfügung gestellten Protonen bereits ausreichen um die Glyceroldehydratisierung zu ermöglichen. Versuche ohne zusätzliche Mineralsäure oder andere Katalysatoren in verschiedenen konzentrierten Essigsäure-Wassermischungen sollten dies klären.

Die Umsätze von Glycerol in den unterschiedlich konzentrierten Essigsäure-Wassermischungen sind in Abbildung 5.4-2 dargestellt. Es wird hier ein andere Abhängigkeit als in den übrigen Lösemitteln (Methanol und Aceton-Wassermischungen) beobachtet. Der Umsatz von Glycerol ist hier mit höherer Essigsäurekonzentration größer.

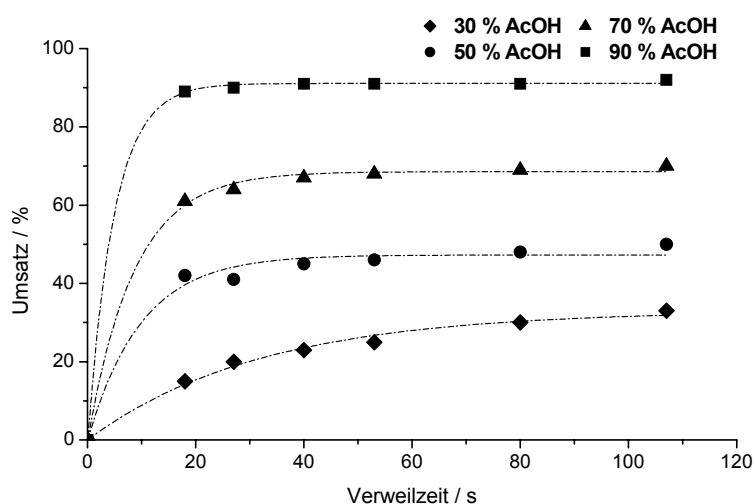


Abbildung 5.4-2: $U(\tau)$ -Diagramm: 50 - 100 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Essigsäure (30 - 90 % / g g⁻¹) bei 350 °C und 30 MPa ohne Zusatz.

In sehr hoch konzentrierten Essigsäurelösungen (größer 90 % (g g⁻¹)) wurde das Glycerol bereits bei der kürzesten gemessenen Verweilzeit von 20 s fast vollständig umgesetzt. Bei allen Messungen ist ein rascher Anstieg des Umsatzes im kurzen Verweilzeitbereich und dann ein nahezu stagnierender Umsatzverlauf (bis 120 s) festzustellen.

Während die Umsätze mit steigender Essigsäurekonzentrationen ansteigen, ist im Hinblick auf die Selektivität zu Acrolein ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten, wie in nachfolgender Graphik (Abbildung 5.4-3) gezeigt wird. Dargestellt ist die Selektivität zu Acrolein in ansteigend konzentrierten Essigsäurelösungen ohne zusätzlichen Katalysator.

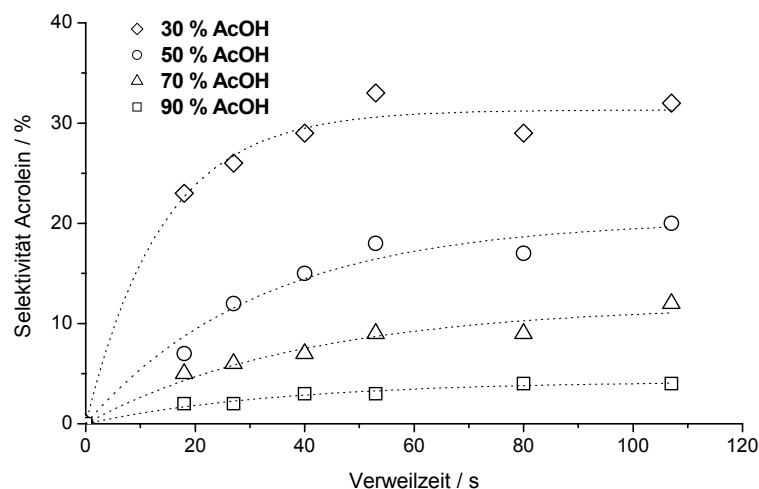


Abbildung 5.4-3: $S(t)$ -Diagramm: 50 - 100 g L⁻¹ Glycerol in Wasser-Essigsäure (30 - 90 % / g g⁻¹) bei 350 °C und 30 MPa ohne Zusatz.

Die größte Selektivität von ca. 30 - 35 % bezüglich Acrolein ergibt sich in den gering konzentrierten Essigsäurelösungen. In 90 % (g g⁻¹) Essigsäure liegt sie bei nur ca. 5 %. Der Verlauf der Selektivität mit steigender Verweilzeit zeigt im messbaren Bereich kein Maximum, wie eigentlich für ein direktes Zwischenprodukt einer Folgereaktion zu erwarten. Vielmehr steigt die Selektivität langsam an und bleibt dann bei steigender Verweilzeit auf ähnlichem Niveau. Das Selektivitätsmaximum wird im untersuchten Verweilzeitbereich vermutlich nicht erreicht. Dies könnte auf eine Inhibierung der Folgereaktionen hinweisen.

Trotz des hohen Umsatzes wird wegen der geringen Selektivität in 90 % (g g⁻¹) Essigsäure die geringste Ausbeute erhalten (Abbildung 5.4-4).

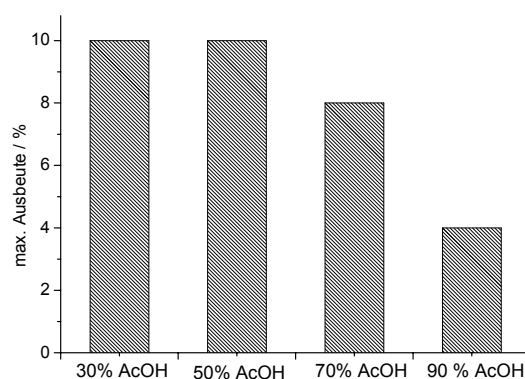


Abbildung 5.4-4: Max. Ausbeute an Acrolein in den verschiedenen konzentrierten Essigsäurelösungen (30 - 90 % (g g⁻¹) AcOH) bei 350 °C und 30 MPa ohne Zusatz von Mineralsäure.

Aus den Verläufen von Umsatz und Selektivität zu Acrolein (Abbildung 5.4-3 und Abbildung 5.4-3), kann man schließen, dass, wie schon in Methanol (Etherbildung), die Esterbildung des Glycerols mit der Essigsäure in erheblichem Maße in das Reaktionsnetz und in die Kinetik eingreift. Bei hohen Essigsäurekonzentrationen liegen die Gleichgewichte auf der Seite der Ester und der größte Teil des hohen Umsatzes ist bedingt durch die Veresterung des Glycerols. Die temporäre Bindung des Glycerols in den Estergleichgewichten führt im gemessenen Verweilzeitfenster zu einer „plateauähnlichen“ sehr geringen Umsatzsteigerung. Bei den Messungen in Essigsäure ist diese geringe Steigerung noch beobachtbar, während in Methanol keine Steigerung des Umsatzes mehr analytisch zu erfassen war. Der Abbau der Schwefelsäure, der in Methanol als Hauptursache für die Umsatzstagnation gesehen wird, ist hier wenn überhaupt weniger ausgeprägt.

Bei den Versuchen in Gemischen mit hohen Essigsäurekonzentrationen (70, 90 % (g g^{-1}) AcOH) konnte Triacetin gefunden werden. Ebenso trat vermehrt Diacetin auf, welches jedoch nicht quantifiziert wurde.

Folgende Graphik (Abbildung 5.4-5) zeigt die Selektivität zu Triacetin in 70 und 90 %-iger (g g^{-1}) Essigsäure ohne Zugabe von Mineralsäure bei 350 °C und 30 MPa. In 90 % (g g^{-1}) Essigsäure liegen demnach ca. 20 % des Glycerols als Triacetin vor.

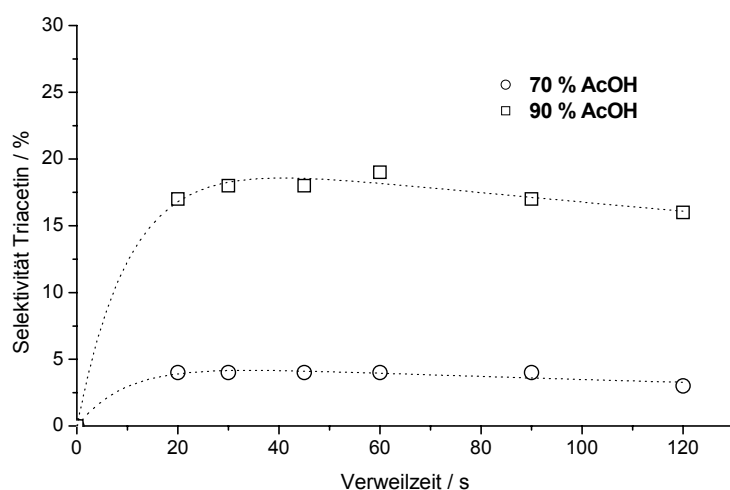


Abbildung 5.4-5: $S(\text{Triacetin})/\tau$ -Diagramm: 100 g L^{-1} Glycerol in 50 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 350 °C bzw. 370 °C und 30 MPa ohne Zusatz.

Durch die hohe Triacetinkonzentration, die in hoch konzentrierten Essigsäurelösungen bei langen Verweilzeiten noch vorliegt, konnten die großen Gleichgewichtskonstanten zu den Glycerolestern bestätigt werden.

Versuche im *Hastelloy*[®] Rohrreaktor: Temperatureinfluss

Vorversuche, die den optimalen Temperaturbereich der Reaktion in Essigsäure ermitteln sollten, waren nur in einem engen Bereich möglich, da es bei zu hohen Temperaturen ($T > 370\text{ °C}$) durch massive Korrosion zu Leckagen kam und festen Nebenprodukte zu deutlichen Druckschwankungen und Verstopfung der Anlagenkomponenten führten. Versuche in 50 % Essigsäure bei 350 °C und 370 °C ergaben eine leichte Steigerung des Umsatzes durch Temperaturerhöhung, jedoch keine signifikante Selektivitätssteigerung. Bei 370 °C verschiebt sich das Selektivitätsmaximum von Acrolein in den untersuchten Verweilzeitbereich.

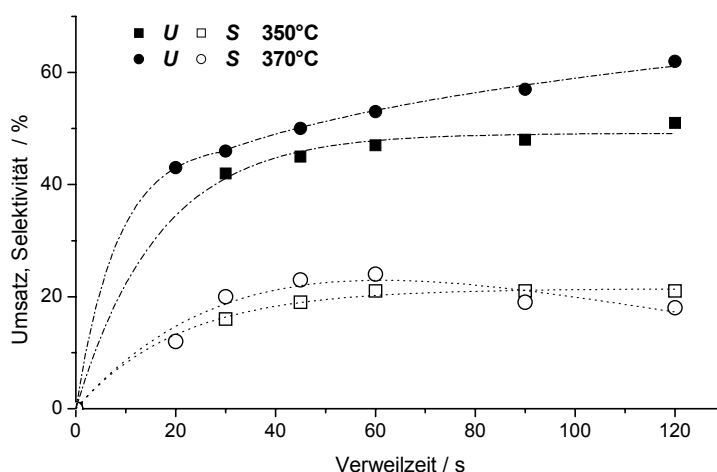


Abbildung 5.4-6: $U, S(\tau)$ -Diagramm: 100 g L^{-1} Glycerol in 50 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 350 °C bzw. 370 °C und 35 MPa ohne Zusatz.

Versuche im *Hastelloy*[®] Rohrreaktor: Einfluss des Katalysators

Die Zugabe von Mineralsäure bewirkt in 50 % (g g^{-1}) Essigsäure eine Umsatzsteigerung um fast 100 % (Abbildung 5.4-7). Auch in der Selektivität zu Acrolein ist eine Verdopplung von ca. 20 auf fast 50 % durch Säurezugabe zu erreichen. Entscheidend ist jedoch der unterschiedliche Kurvenverlauf der Selektivität mit und ohne Säure. Während ohne Mineralsäure ein langsamer Anstieg auf ein dann mit zunehmender Verweilzeit gleich bleibendes Niveau vorliegt, ist mit Säure ein frühes ausgeprägtes Maximum der Selektivität festzustellen. Die Säurezugabe führt in Essigsäure zu einer Beschleunigung des Abbaus des Acroleins.

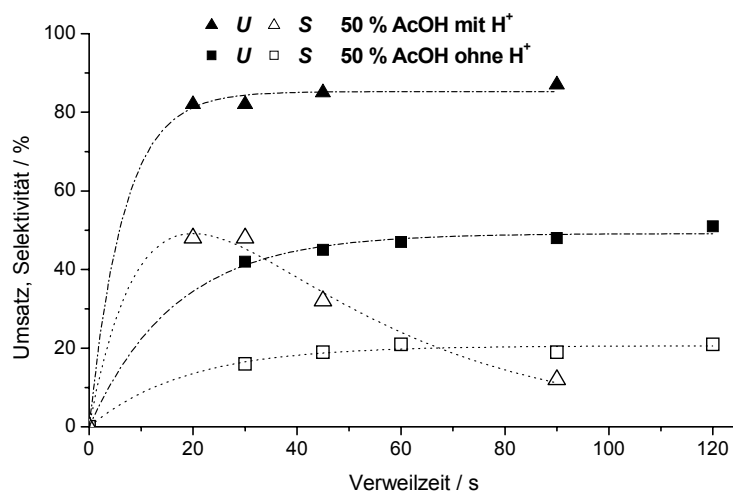


Abbildung 5.4-7: $U, S(\tau)$ -Diagramm 100 g L^{-1} Glycerol in $50 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ Essigsäure bei $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ und 35 MPa mit und ohne Zusatz von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Versuche im *Hastelloy*[®] Rohrreaktor: Zusammenfassung (Essigsäure)

Aus den Versuchen im Rohrreaktor ging hervor, dass mit steigender Essigsäurekonzentration zwar der Umsatz steigt, das Glycerol aber als Esterderivat „gebunden“ bleibt, und nicht zum Acrolein abreagiert. Ferner zeigte sich, dass, um Acrolein in hohen Ausbeuten zu erhalten, zusätzliche Säurezugabe erforderlich ist. Der Temperatureinfluss erwies sich im interessanten Bereich ($350 - 370 \text{ } ^\circ\text{C}$) als gering. Die Derivatisierung der OH-Gruppen des Glycerols (mit AcOH) führte ohne zusätzliche Mineralsäure nicht zu einer schnelleren „Eliminierung“ (Verbesserung der Abgangsgruppe) wie es bei ähnlichen Versuchen zur Dehydratisierung von acylierten Milchsäureestern zu beobachten ist [Bur-1935, Smi-1942].

5.4.2. Einfluss des Lösemittels Essigsäure (CSTR)

Der aus den Versuchen im *Hastelloy*[®]-Rohr bekannte Einfluss der Essigsäurekonzentration auf den Umsatz und die Selektivität zu Acrolein wurde nachfolgend für zwei unterschiedliche Temperaturen (300 und $350 \text{ } ^\circ\text{C}$) im CSTR untersucht. Die Versuche wurden im CSTR jedoch mit Zusatz von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt, da dies zu einer deutlichen Selektivitätserhöhung führte. Der Temperatureinfluss wird hier vorgezogen mit besprochen, da ein Einfluss der Essigsäurekonzentration bei $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Vergleichstemperatur mit den anderen Lösemitteln) nicht zu beobachten ist, bei $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 5.4-8) jedoch ein Einfluss der Essigsäurekonzentration auf den Umsatz festzustellen ist.

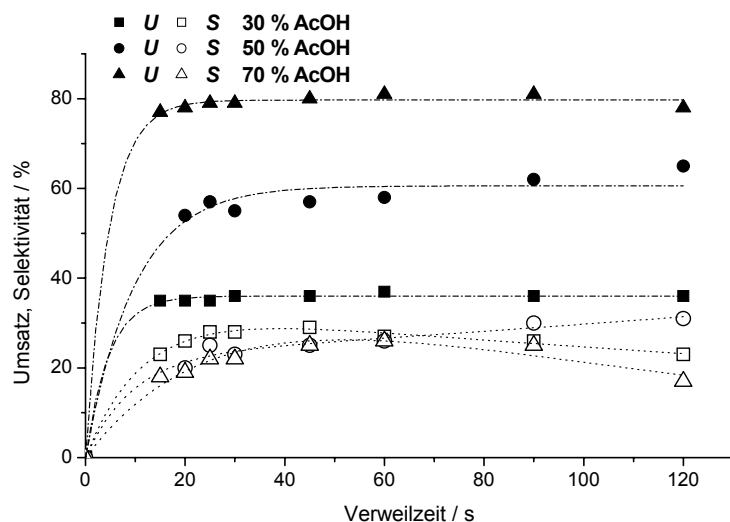


Abbildung 5.4-8: $U, S(\tau)$ -Diagramm: 20 g L⁻¹ Glycerol in verschiedenen Konzentrationen (30 - 70 % (g g⁻¹)) Essigsäure bei 300 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Bei 350 °C (siehe Abbildung 5.4-9) ist bereits in 30 % (g g⁻¹) Essigsäure fast vollständiger Umsatz erreicht. Eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration führt hier nicht mehr zu einer Umsatzsteigerung. Die Selektivität zu Acrolein (siehe Abbildung 5.4-8 und Abbildung 5.4-9) wird bei beiden Temperaturen nur wenig von der Essigsäurekonzentration beeinflusst, jedoch ist sie bei 350 °C im Vergleich zu 300 °C um 20 - 25 % höher (siehe Kapitel 5.4.3 Temperatureinfluss).

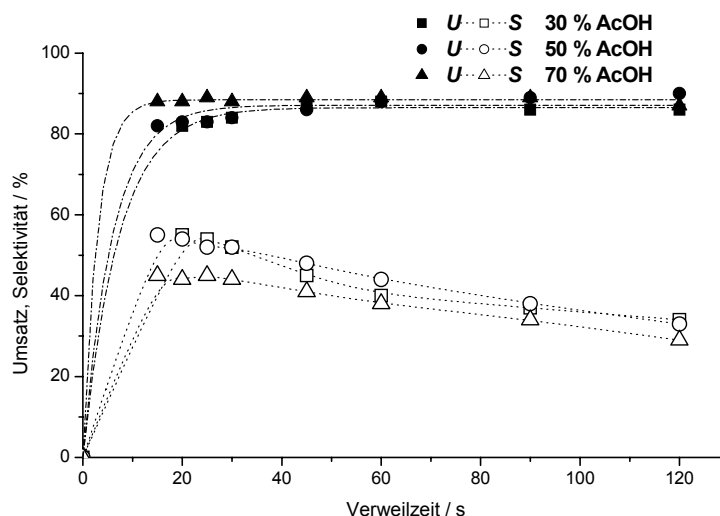


Abbildung 5.4-9: $U, S(t)$ -Diagramm: 20 g L^{-1} Glycerol in verschiedenen Konzentrationen (30 - 70 % (g g^{-1})) Essigsäure bei 350°C und 30 MPa mit Zusatz von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

5.4.3. Temperatureinfluss (CSTR)

Der Temperatureinfluss auf den Umsatz wurde bereits in Kapitel 5.4.2 im Zusammenhang mit der Variation der Essigsäurekonzentration diskutiert. Ein Ausbeutevergleich für 30 und 70 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 300 und 350°C zeigt deutlich höhere Ausbeuten bei 350°C (Abbildung 5.4-10). Bei 300°C wird bei hoher Essigsäurekonzentration bedingt durch den stark erhöhten Umsatz in hohen Essigsäurekonzentrationen die höchste Ausbeute erhalten. Bei 350°C kommt dies nicht mehr zum Tragen, da der Umsatz unabhängig von der Konzentration ist. Die Ausbeute in 30 % (g g^{-1}) Essigsäure ist dann nur leicht höher als in 70 % (g g^{-1}) (Abbildung 5.4-10).

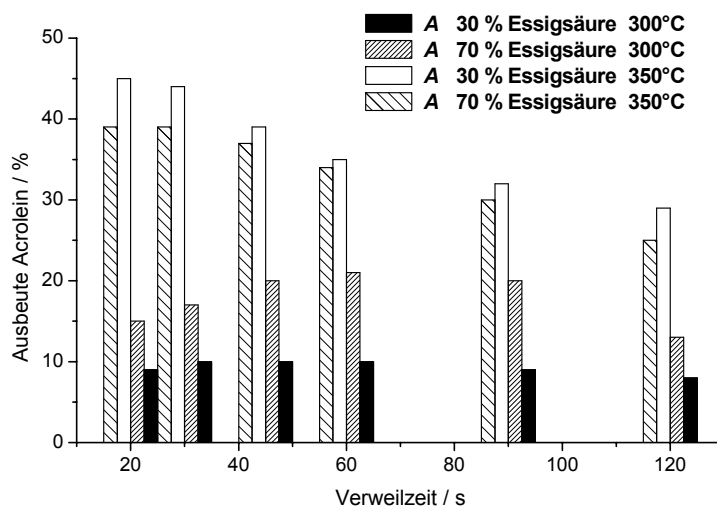


Abbildung 5.4-10: Ausbeute an Acrolein in 30 und 70 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 300 und 350 °C, 30 MPa und $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Analog zu den Versuchen im Strömungsrohr ohne Mineralsäurezusatz wird auch im CSTR mit Säurezusatz die höchste Selektivität zu Acrolein in der Lösemittelmischung mit geringem Gehalt an Essigsäure erhalten. Der Unterschied in der Ausbeute an Acrolein in hohen und niedrigen Konzentrationen an organischer Komponente (Essigsäure) ist jedoch nicht so ausgeprägt wie beispielsweise in Methanol.

5.4.4. Einfluss des Katalysators (CSTR)

Der Einfluss der Konzentration an Schwefelsäure wurde nicht nur für Glycerol als Edukt, sondern auch für Triacetin (siehe Kapitel 5.4.5) untersucht.

Die hohen Umsatzraten in über 50 %-iger (g g^{-1}) Essigsäure sind hauptsächlich durch die Veresterungen des Glycerols bestimmt. Es wurde vermutet, dass die Acetine zu Acrolein deacetyliert werden können. Dies sollte durch eine höhere Säurekonzentration gefördert werden.

Wie Abbildung 5.4-11 zu entnehmen, führt eine Verdopplung der Schwefelsäurekonzentration auf 20 mmol L^{-1} nicht zu wesentlichen Umsatz oder Selektivitätssteigerungen.

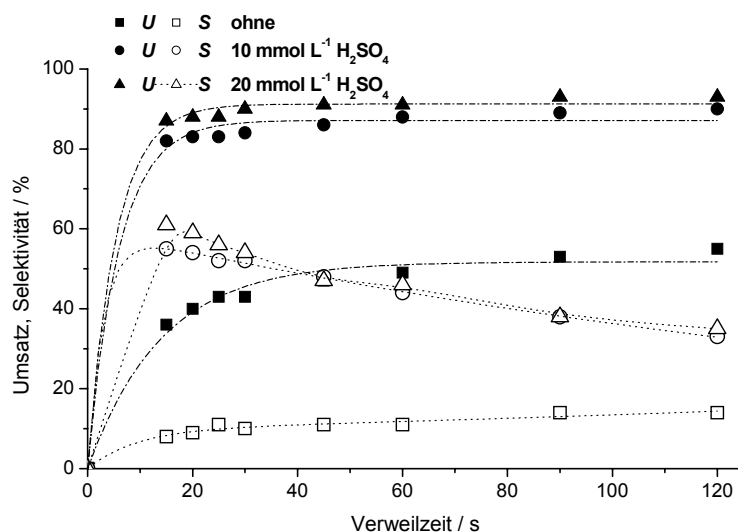


Abbildung 5.4-11: $U, S(t)$ -Diagramm: 20 g L^{-1} Glycerol in $50 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ Essigsäure bei $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ und 30 MPa mit Zusatz von $0, 10$ bzw. $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Die Gleichgewichtslage der Glycerolveresterung ist demzufolge nicht stark von der Säurekonzentration abhängig. Der Zusatz von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ist jedoch notwendig, damit die Dehydratisierung des Glycerols zu Acrolein mit befriedigender Geschwindigkeit abläuft. Es kann festgestellt werden, dass entweder die Säurekonzentration oder die Temperatur nicht ausreicht, um die teilveresterten Acetine des Glycerols merklich zu „dehydratisieren“ (bzw. die Acetatgruppen zu eliminieren). Die Aktivierungsenergie der Eliminierung der Acetatgruppe scheint höher zu sein, als die der Dehydratisierung aus Glycerol selbst.

5.4.5. Untersuchungen zum Reaktionsnetz (CSTR): Triacetin in Wasser-Essigsäure

Die Versuche mit Triacetin dienten dazu, weitere Informationen über das Reaktionsnetz der Dehydratisierung von Glycerol in Essigsäure-Wasser zu erlangen. Triacetin hydrolysiert in Wasser zu den weniger substituierten Glycerolestern, deshalb wurden die vergleichenden Versuche mit Glycerol bzw. Triacetin als Edukt in $50 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ und $100 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ Essigsäure durchgeführt.

In nachfolgender Graphik (Abbildung 5.4-12) sind die vergleichenden Ergebnisse für den Umsatz von Glycerol und Triacetin und die Selektivität zu Acrolein in $50 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ Essigsäure bei gleichen Versuchsbedingungen (bei $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ und 30 MPa) dargestellt. Es wurden

gleiche molare Konzentrationen der beiden Edukte eingesetzt, um Konzentrationseffekte auszuschließen.

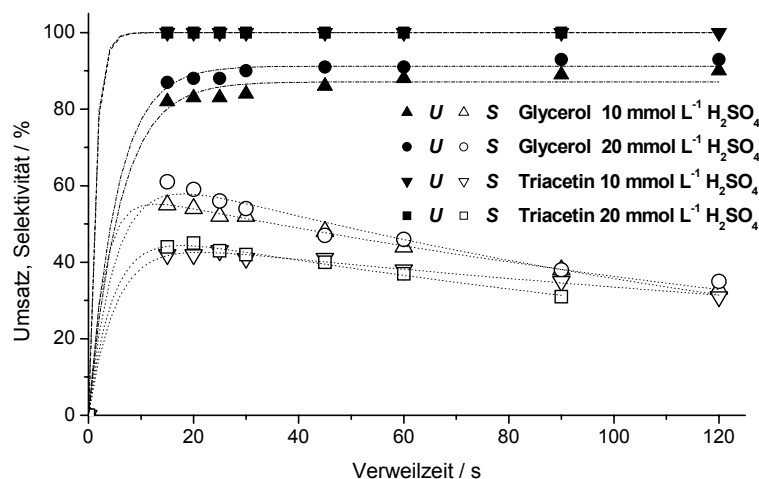


Abbildung 5.4-12: $U, S(\tau)$ -Diagramm: 20 g L⁻¹ Glycerol bzw. 48 g L⁻¹ Acetin (entspricht gleicher molarer Konzentration wie Glycerol) in 50 % (g g⁻¹) Essigsäure bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 bzw. 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Triacetin ist in den Reaktorproben in 50 % (g g⁻¹) Essigsäure infolge Hydrolyse nicht mehr analytisch erfassbar, Glycerol zeigt ebenfalls hohe Umsätze. Die Selektivität zu Acrolein ist mit dem Edukt Triacetin etwas niedriger als mit Glycerol als Edukt. Dies führt zu der Annahme, dass primär nur Glycerol zu Acrolein reagiert, und die Eliminierung der teilveresterten Acetine und nachfolgende Hydrolyse zu Acrolein entweder gar nicht stattfindet, oder eine untergeordnete Rolle spielt. Die Dehydratisierung zu Acrolein verläuft demzufolge über Glycerol, die Gleichgewichtsreaktionen zu den Estern verlangsamen durch Minderung der Glycerolkonzentration sogar die Dehydratisierung zu Acrolein. Eine bessere Eliminierung der OH-Gruppe durch Veresterung wie bei acylierten Milchsäureestern ist hier nicht messbar.

Um die Dehydratisierung von Glycerol zu katalysieren reichen die Protonen, die aus der Dissoziation der Essigsäure (pK_s bei 350 °C = 7,9 [Kra-1998]) hervorgehen nicht aus, die Zugabe einer weiteren Mineralsäure ist nötig (pK_w Wasser bei 350 °C, 30 MPa = 11,97). Der Einfluss der Säuremenge auf die Geschwindigkeit der Dehydratisierungsreaktion selbst scheint klein zu sein, da eine Erhöhung der Säurekonzentration auf das Doppelte, wie in Kapitel 5.4.4 für Glycerol gezeigt, keinen großen Einfluss auf die Bildung und Abreaktion von Acrolein hat. Abschließend lässt sich feststellen, dass der Einsatz von Essigsäure als Lösemittel für die Dehydratisierung von Glycerol vor allem unter Berücksichtigung der stark erhöhten Korrosion

keine Vorteile gegenüber Wasser bietet, wenn nicht die Mono-, Di- und Triacetine des Glycerols auch als Produkte gewünscht sind.

5.5. Säureabbau und Einfluss des Reaktormaterials

Aus dem Verlauf der Umsatzmesswerte z. B. bei den Versuchen in Methanol kam es zur Vermutung, dass die Schwefelsäure unter Reaktionsbedingungen teilweise abgebaut wird, was in der Literatur vor allem im Zusammenhang mit Korrosionsphänomenen in nah- und überkritischem Wasser diskutiert wird [Kri-1998a]. Zudem war selbst wenn nur Schwefelsäure in Wasser durch den Reaktor geleitet wurde ein charakteristischer Geruch wahrzunehmen, der auf eine gasförmige „Schwefel-haltige“-Verbindung hindeutete. In den folgenden zwei Abschnitten (5.5.1 und 5.5.2) werden die Abbaureaktionen der Schwefelsäure diskutiert und Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Reaktormaterials auf die Dehydratisierung von Glycerol und den Säureabbau vorgestellt.

5.5.1. Abbau der Schwefelsäure

Korrosionsversuche mit Schwefelsäure in sauerstofffreien Hochtemperatur-Lösungen von *Kritzer et al.* konnten zeigen, dass die Metalle aus dem Reaktormaterial teilweise durch Sulfat oxidiert werden, und dieses selbst zu H_2S , SO_2 und elementarem Schwefel reduziert wird. Als Korrosionsprodukte wurden Cr, Mo und Nb-Sulfide gefunden. Dieses Phänomen wurde bei 200 °C lediglich bei Abwesenheit von Sauerstoff (mit Sauerstoff wurden hauptsächlich Oxide und Hydroxide als Korrosionsprodukte gefunden) beobachtet, und sollte oberhalb von 220 °C laut Literatur keine Rolle mehr spielen [Kri-1998b].

Die Stagnation des Umsatzes vor allem bei den Versuchen in den organischen Lösemittelgemischen kann normalerweise nur durch eine Gleichgewichtsreaktion (oder Stofftransporthemmung) erklärt werden. Stofftransporthemmung wird nur im Zusammenhang mit Reaktionssystemen, die in verschiedenen Phasen vorliegen diskutiert, die Gleichgewichtsreaktion von Acrolein zurück zu Glycerol wurde durch Versuche ausgeschlossen (siehe Kapitel 5.1.3).

Deshalb wurde exemplarisch der Abbau der Schwefelsäure in verschiedenen Lösemitteln (Wasser, 50 % (g g⁻¹) Methanol in Wasser, 100 % Methanol) und Reaktoren untersucht. Da der Abbau unabhängig von der Reaktion des Glycerols untersucht werden sollte, wurden diese Versuche ohne Edukt Glycerol durchgeführt. Die Reaktoren waren bei Untersuchung des Schwefelsäureabbaus durch Vorversuche unter Reaktionsbedingungen bereits „gealtert“. So konnte sich bereits eine passivierende Oxidschicht (bzw. Ablagerungen fester Reaktionsprodukte) auf dem Reaktormaterial ausbilden.

In der Literatur über die Dehydratisierung von Alkoholen in nah- und überkritischem Wasser mit Zusatz von Säuren als Katalysatoren wurde der Abbau der Schwefelsäure nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration nach dem Reaktor wurden die Lösungen bei Raumtemperatur mit 0,02 mol L⁻¹ Natronlauge gegen Bromthymolblau titriert.

Es ergaben sich folgende Abbaukurven (Abbildung 5.5-1). Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf Schwefelsäure (nicht H⁺) bei Titrationsbedingungen.

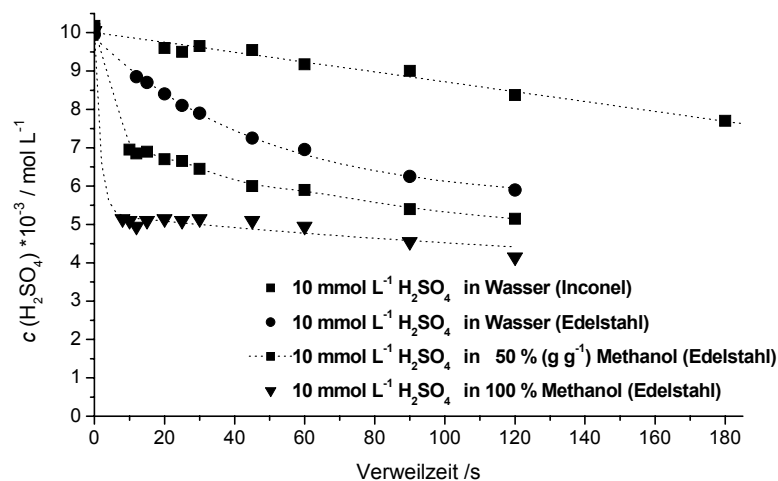


Abbildung 5.5-1: H⁺-Konzentration (mmol L⁻¹) in den Proben in verschiedenen Lösemitteln nach Durchlauf durch den Reaktor bei Reaktionsbedingungen (350 °C, 30 MPa).

Beim Vergleich der Verläufe der Säurekonzentration mit der im Reaktor verbrachten Verweilzeit für die rein wässrigen Lösungen wird ein stärkerer Abfall der Säurekonzentration im Edelstahl-CSTR gegenüber der dem *Inconel*[®]-CSTR beobachtet. Im *Inconel*[®]-CSTR zeigt sich ein linearer Abfall der Säurekonzentration, im Edelstahl-CSTR ein eher exponentieller Abfall. In *Inconel*[®] scheint demzufolge der Abbau der Säure nicht stark von der

Säurekonzentration selbst abhängig zu sein, während der Abbau der Säure in den Edelstahllapparaten von der momentanen Säurekonzentration abhängt. Bei hohen Konzentrationen bei kurzen Verweilzeiten ist die Abbaugeschwindigkeit deutlich höher. Diese unterschiedlichen Abbauraten in den verschiedenen Materialien sind vermutlich durch unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeiten der enthaltenen Metalle, die in den Legierungen in anderen Anteilen vorliegen, bestimmt.

Die „Abfallkurven“ der Säurekonzentration in 50 % (g g^{-1}) Methanol und 100 % Methanol sind vor allem im Bereich kurzer Verweilzeiten deutlich steiler als in Wasser. Dieser Unterschied in den Abbauraten der Schwefelsäure in Abhängigkeit des Mediums ist durch zusätzliche lösemittelspezifische Abbaureaktionen bestimmt. Im Falle von Methanol gibt es zahlreiche Möglichkeiten zur Bildung von Produkten aus Methanol und Schwefelsäure; dazu gehören: Monomethylsulfat, Dimethylsulfat, Dimethylsulfid, Dimethylsulfoxid etc.

Als Fazit aus den Abbaukurven der Mineralsäure ergibt sich, dass in Methanol schon bei kurzen Verweilzeiten fast die Hälfte der anfänglich vorhandenen H^+ -Ionen verbraucht sind. Dies könnte die Stagnation des Umsatzes von Glycerol in Lösemittelgemischen mit hohen Methanolkonzentrationen erklären, die bereits bei relativ kurzen Verweilzeiten eintritt.

Aus diesem Grund erschien es interessant zu untersuchen, ob der Umsatz weiter ansteigt, wenn man die „bereits verbrauchte“ Säure durch „neue“ ersetzt. Dies wurde realisiert, indem eine Lösung von Glycerol (50 g L^{-1}) in 50 % (g g^{-1}) Methanol mit einer Anfangskonzentration von 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure mit einer Verweilzeit von 30 s durch den Reaktor geleitet wurde (350°C , 30 MPa), und die erhaltene Lösung nach Auffüllen der Säure auf die anfänglichen 10 mmol L^{-1} erneut durch den Reaktor geleitet wurde. Die H^+ -Ionenkonzentration der Probe mit 30 s Verweilzeit im Reaktor wurde durch Titration bestimmt, und mit Schwefelsäure auf die ursprüngliche Menge von 10 mmol L^{-1} aufgefüllt, und dann erneut 15, 30 und 45 s bei gleichen Reaktionsbedingungen durch den Reaktor geleitet. Die Gesamtverweilzeiten liegen dann bei 45, 60 und 90 s. Es wurde die gleiche Rest-Säurekonzentration wie bei dem Versuch ohne Glycerol (siehe Abbildung 5.5-1) bei 30 s Verweilzeit bestimmt. Die Messwerte für Umsatz und Selektivität nach dem zweiten Durchlauf werden in Abbildung 5.5-2 durch Dreiecke dargestellt. Zum Vergleich ist auch der kombinierte Umsatz- Selektivitätsverlauf einer Messreihe ohne erneuten Zusatz von Schwefelsäure aufgeführt.

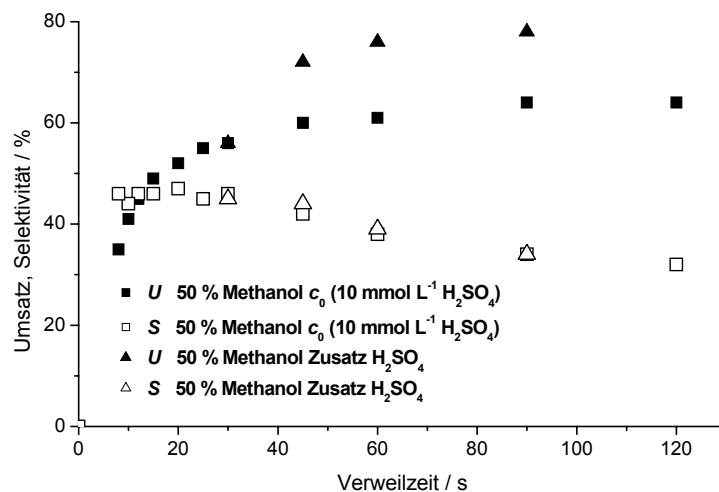


Abbildung 5.5-2: $U,S(\tau)$ -Diagramm: 50 g L⁻¹ Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von $c_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Quadrate) - 2. Messreihe (Dreiecke): 1. Durchlauf mit 30 s VWZ, Auffüllen der Säure auf 10 mmol L⁻¹ und 2. Durchlauf mit 15, 30 und 45 s VWZ (Edelstahlreaktor).

Bei 30 s Verweilzeit, „dem Startpunkt des 2. Durchlaufes“ liegen die beiden Punkte erwartungsgemäß übereinander, die anderen Punkte bei 45, 60 und 90 s Gesamtverweilzeit liegen nach erneuter Zugabe von Schwefelsäure bei deutlich höheren Werten (>10 %) im Umsatz. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass für den stagnierenden Umsatzverlauf in erster Linie der Abbau der Schwefelsäure, und damit die Minderung des Katalysators verantwortlich ist. Die Umsatzmesswerte laufen erwartungsgemäß wieder in eine Stagnation, da die Säure erneut abgebaut wird. Der exponentielle Abfall der Konzentration der H⁺-Ionen in 50 % (g g⁻¹) Methanol (siehe Abbildung 5.5-1) zeigt die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit der Säure von der Konzentration. Deshalb wird die Abbaugeschwindigkeit durch erneute Zugabe der Säure und damit Konzentrationserhöhung wieder erhöht. Die Selektivität zu Acrolein wird, wie aus Abbildung 5.5-2 ersichtlich, nicht durch erneute Säurezugabe beeinflusst. Unter der Voraussetzung, dass eine Mindestkonzentration an Säure vorliegt, ist die Selektivität nicht stark von der Säurekonzentration abhängig.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit Korrosionsphänomenen auch das oxidierende Potential von Sulfationen aus Na₂SO₄ und NaHSO₄ in Wasser, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt als mit H₂SO₄, beschrieben [Kri-1998b]. Daraus ergab sich die Frage, ob auch bei Einsatz der Sulfatsalze ein Abbau der Sulfationen beobachtet werden kann. Mittels HPLC-Analytik konnte in den Reaktorproben mit den Sulfatsalzen der Abbau des Sulfats nicht

bestätigt werden. Als problematisch erwies sich dabei die geringe Konzentration der Sulfationen und der damit verbundene große statistische Fehler, sodass aus den Versuchen keine eindeutige Aussage abzuleiten war.

5.5.2. Einfluss des Reaktormaterials

Vergleichsversuche in Methanol

Um einen katalytischen Einfluss der Reaktormaterialien auf die Dehydratisierung von Glycerol zu untersuchen, wurde in den bereits „gealterten“ (mehrmals mit Edukt unter Reaktionsbedingungen betriebenen) *Inconel*[®]- und Edelstahlrührkesseln eine Testreaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Als Testreaktion diente die Dehydratisierung von 50 g L⁻¹ Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol mit Schwefelsäurezusatz (10 mmol L⁻¹) bei 350 °C und 30 MPa. Falls sich dabei Unterschiede im Umsatz- und Selektivitätsverlauf ergeben sollten, wäre von einem Einfluss des Reaktormaterials auf die Reaktion auszugehen. Abbildung 5.5-3 zeigt die Umsatz- und Selektivitätsverläufe der Dehydratisierung von Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol. Die Abweichung der gemessenen Punkte wurde unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers als hinreichend klein betrachtet, sodass kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Reaktormaterialien auf die Glyceroldehydratisierung beobachtet wurde.

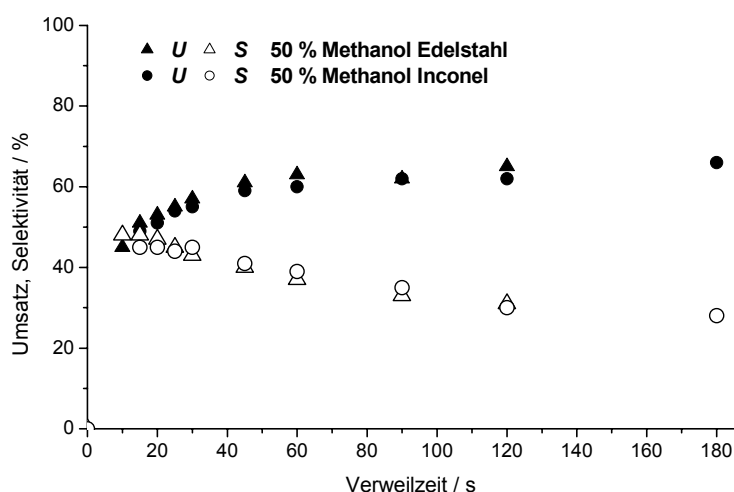


Abbildung 5.5-3: $U, S(\tau)$ -Diagramm: 50 g L⁻¹ Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol im Edelstahl und *Inconel*[®] Reaktor (CSTR) bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹·H₂SO₄.

Da sich in 50 % (g g^{-1}) Methanol die Umsätze der Glyceroldehydratisierung in den verschiedenen Reaktormaterialien nicht unterscheiden, kann geschlossen werden, dass die Abbaugeschwindigkeit der Mineralsäure in *Inconel*[®] und Edelstahl in 50 % (g g^{-1}) Methanol nicht so stark variiert, wie in Wasser beobachtet werden konnte. Vermutlich stellen hier die Reaktionen der Säure mit dem Methanol den größten Anteil am „Abbau“ der Säure dar. Diese hängen nicht vom Reaktormaterial ab.

Vergleichsversuche in Essigsäure

Auch in 30 % (g g^{-1}) Essigsäure wurden Versuche in beiden Reaktoren (Edelstahl und *Inconel*[®]-CSTR) durchgeführt. Hier zeigten sich (Abbildung 5.5-4) bei geringen Verweilzeiten Unterschiede der Umsätze und Selektivitäten.

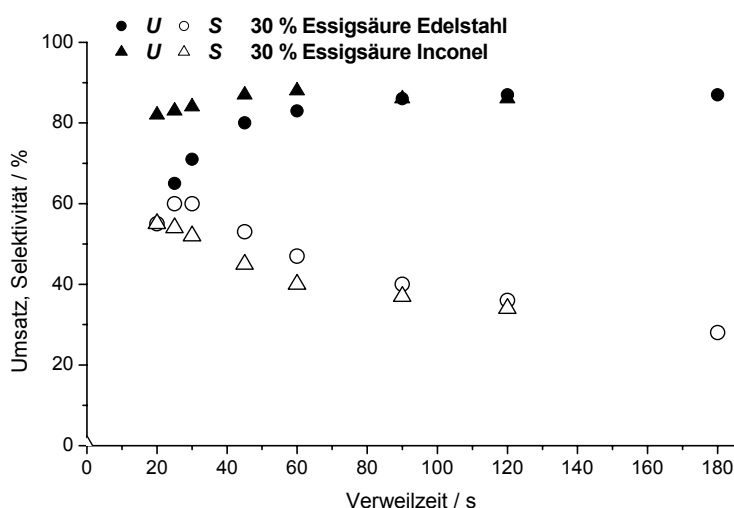


Abbildung 5.5-4: $U, S(t)$ -Diagramm: 20 g L^{-1} Glycerol in 30 % (g g^{-1}) Essigsäure im Edelstahl und *Inconel*[®] Rührkessel bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 $\text{mmol L}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Umsätze in 30 % (g g^{-1}) Essigsäure lagen im *Inconel*[®]-Reaktor vor allem bei kurzen Verweilzeiten höher (bis ca. 15 %); dies steht im Zusammenhang mit dem stärkeren Säureabbau (im kurzen Verweilzeitbereich) im Edelstahlreaktor und damit der bereits erwarteten stärkeren Korrosion.

Bei den Versuchen die mit dem *Inconel*[®]-CSTR durchgeführt wurden, konnte für bestimmte Bauteile der Einsatz von Edelstahlkomponenten nicht umgangen werden. Korrosion infolge des Essigsäureeinsatzes führte zu Materialverlust und starkem Lochfraß und zur Auflösung

von Thermoelementen, die nur dünn mit *Inconel*[®] ummantelt waren. Der *Inconel*[®]-CSTR selbst wurde nicht auf Korrosionsphänomene untersucht.

Um Alterungsphänomene der Reaktorwand, die sich in veränderlicher „katalytischer Aktivität“ auf den Umsatz auswirken sollten, auszuschließen, wurde die Reaktion von Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ unter gleichen Reaktionsbedingungen im Edelstahl-CSTR in zeitlichem Abstand mehrmals wiederholt. Es ergab sich keine signifikante Abweichung der früheren und zeitlich späteren Messpunkte.

5.6. Diskussion: Vergleich der Lösemittel

Die vergleichende Diskussion der Ergebnisse in den untersuchten Lösemittelgemischen bezüglich ihres Potentials als Lösemittel für die Dehydratisierung von Glycerol unter hohem Druck und Temperatur schließt die Maßgrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute, mechanistische Überlegungen und reaktionstechnische Fragen wie die Handhabung der Lösemittel im Labormaßstab mit ein. Zunächst werden die erhaltenen Ausbeuten verglichen (5.6.1), danach allgemeine mechanistische Überlegungen zusammengefasst (5.6.2 und 5.6.3) und schließlich die Lösemittel hinsichtlich ihres Anwendungspotentials für den industriellen Maßstab (5.6.4) beurteilt.

5.6.1. Ausbeute und Selektivität

Als Basis für eine Bewertung der Lösemittelgemische hinsichtlich ihrer Eignung als Lösemittel für die Dehydratisierung von Glycerol wird zum einen die absolute erhaltene Ausbeute (%), die abhängig von Umsatz und Selektivität ist, zum anderen die Raum-Zeit-Ausbeute herangezogen, die maßgeblich von der maximal möglichen Glycerolkonzentration im Eduktstrom abhängig ist.

Neben Wasser als Lösemittel stellten sich die Essigsäure-Wassergemische mit geringem Gehalt an Essigsäure (50 % AcOH) hinsichtlich der Ausbeute an Acrolein als geeignete Lösemittel dar. Abbildung 5.6-1 zeigt vergleichend die besten Ausbeuteverläufe, die für verdünnte Essigsäure-Wassergemische, reines Wasser und Wasser-Methanollösungen mit geringem Methanolgehalt erhalten wurden.

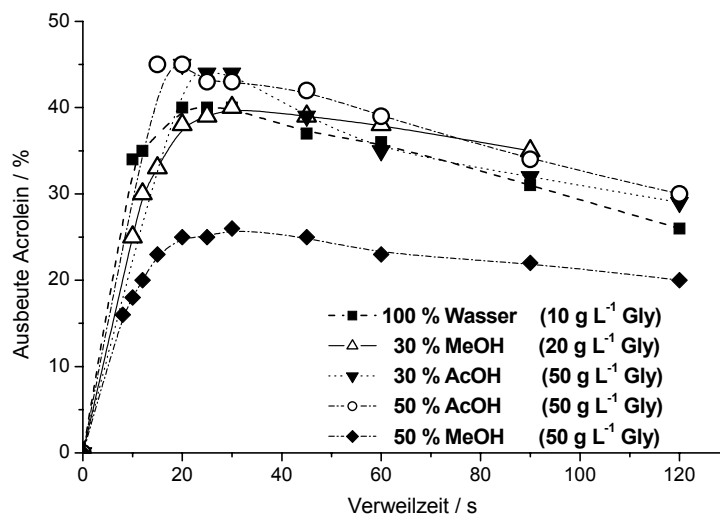


Abbildung 5.6-1: $A_{\max}(\tau)$ -Diagramm: 10 - 50 g L⁻¹ Glycerol in verschiedenen Lösemitteln bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄; Gly = Glycerol.

Die in dieser Arbeit höchsten erhaltenen Ausbeuten an Acrolein liegen zusammen mit 3-Hydroxypropionaldehyd bei fast 60 %, gemessen in den Essigsäure-Wassermischungen. Sie liegen jedoch nicht wesentlich höher als in Wasser. In allen anderen Lösemittelgemischen wurden geringere Ausbeuten erhalten. Abbildung 5.6-2 zeigt die maximal erhaltenen Ausbeuten vergleichend bei 350 °C und 30 MPa für alle Lösemittel mit Säurezusatz ($c \text{ H}_2\text{SO}_4 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).

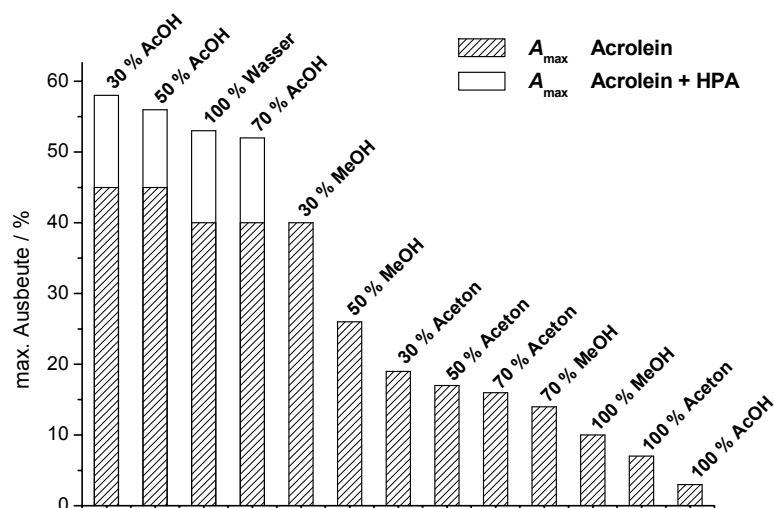


Abbildung 5.6-2: Maximale Ausbeute an Acrolein in den verschiedenen Lösemittelgemischen bei 350 °C, 30 MPa und Zugabe von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ gemessen in verschiedenen kontinuierlichen Rührkesselreaktoren.

In den Essigsäure-Wassermischungen konnte eine deutlich höhere Glycerolkonzentration (ca. 5 - 10 %) als in Wasser eingesetzt werden, allerdings stellt die hohe Korrosivität und die damit verbundenen erhöhten Mehrkosten für die entsprechenden Reaktormaterialien einen Nachteil dar. Dieser Nachteil ergibt sich bei Einsatz der Methanol-Wassermischungen nicht. Hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeuten wurden hier trotz geringerer Acroleinausbeuten wegen der erhöhten maximalen Feedkonzentration von ca. 5 - 10 % ebenfalls gute Ergebnisse erhalten. Exemplarisch sind die max. Raum-Zeit-Ausbeuten ($\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$) für freies Acrolein in fünf unterschiedlichen Lösemittelmischungen in Abbildung 5.6-3 aufgeführt. In einem Strömungsrohr, wie es für eine technische Realisierung eingesetzt werden würde, wären die Raum-Zeit-Ausbeuten eines Zwischenproduktes wie Acrolein bezogen auf die Verweilzeit höher.

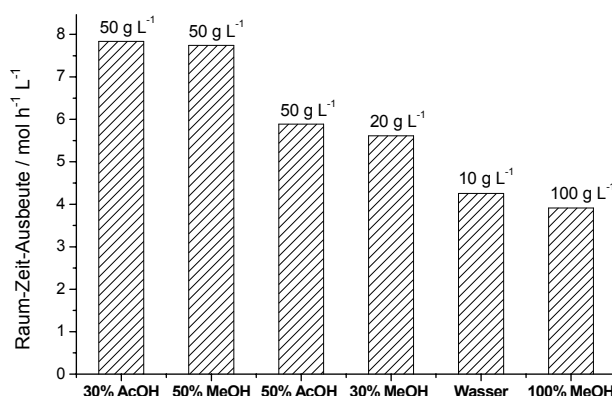
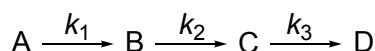


Abbildung 5.6-3: Raum-Zeit-Ausbeuten an Acrolein in verschiedenen Lösemittelmischungen bei 350 °C und 30 MPa gemessen im CSTR mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Glycerol; Verweilzeit = 30 s, in Essigsäure-Wasser 20 s.

5.6.2. *SU*-Diagramme

Selektivitäts-Umsatz-Diagramme können helfen, Reaktionsnetze aufzuklären. Der Verlauf der *SU*-Diagramme für Acrolein in den verwendeten Lösemitteln entspricht qualitativ dem einer doppelten Folgereaktion. Das Konzentrations-Verweilzeit Diagramm und die dazugehörigen *SU*-Diagramme der Stoffe B, C, und D einer fiktiven doppelten Folgereaktion der Form



sind in Abbildung 5.6-4 dargestellt.

Die Selektivität des Stoffes C (Acrolein) als Folgeprodukt von B (3-Hydroxypropionaldehyd) beginnt bei null, steigt an, und fällt bei 100 % Umsatz wieder auf null ab. Der Verlauf der Selektivität des Stoffes C in Abhängigkeit vom Umsatz hängt von den Geschwindigkeitskonstanten ab, wie für das Produkt C mit zwei Sätzen von Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung 5.6-4 rechts gezeigt.

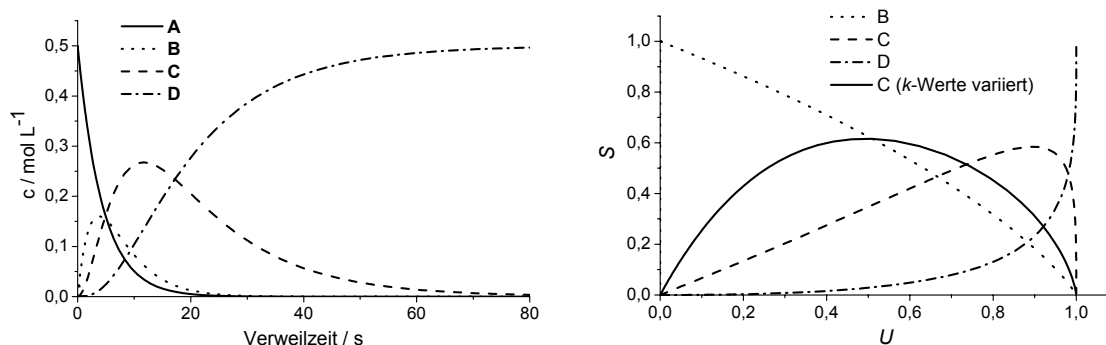


Abbildung 5.6-4: $c(t)$ -Diagramm einer doppelten Folgereaktion (links) und SU -Verläufe der Produkte B, C und D mit $k_1 = 0,23$; $k_2 = 0,3$; $k_3 = 0,07$ (rechts - gestrichelt) und exemplarisch der SU -Verlauf von C mit variierten k -Werten: $k_1 = 0,1$; $k_2 = 0,6$; $k_3 = 0,09$ (rechts - durchgezogen).

Ott konnte für die Dehydratisierung in Wasser für Acrolein den SU -Verlauf einer doppelten Folgereaktion durch Simulation annähernd qualitativ bestätigen.

Wie aus folgender Abbildung 5.6-5 der SU -Diagramme für die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in verschiedenen konzentrierten Methanol- bzw. Acetonlösungen zu entnehmen, steigen die Selektivitätskurven mit sinkendem Methanol bzw. Acetongehalt zu höheren Werten und zeigen zueinander ähnliche Verläufe.

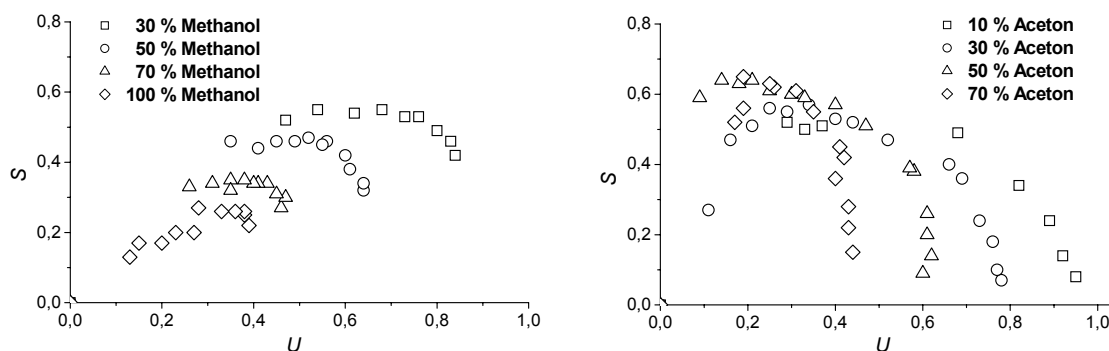


Abbildung 5.6-5: SU -Diagramme der Glyceroldehydratisierung in verschiedenen Methanol (links) und Aceton (rechts)-Wassergemischen bei 350 °C und 30 MPa mit Zusatz von 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (Methanol: CSTR, Aceton: Edelstahl-Rohr).

Abweichend vom theoretischen Verlauf ist auffallend, dass die gedanklich weitergeführten Kurven durch die Messpunkte (Selektivität) die x-Achse nicht bei 100 % Umsatz schneiden, sondern schon bei geringerem Umsatz (je höher der Methanol- bzw. Acetongehalt, desto geringer der Umsatz), die Selektivität zu Acrolein verschwindet. Dies kann aus den Geschwindigkeitsgesetzen nicht erklärt werden, steht jedoch im Zusammenhang mit den stagnierenden Umsatzkurven und der Problematik des Säureabbaus. Als weitere Faktoren für die Beobachtung können Fehler in der Analytik des Acroleins in Methanol hinzukommen.

Auf den experimentellen Fehler durch die verwendeten Bedingungen in der HPLC-Analytik soll hier weiter eingegangen werden. Zur Durchführung der analytischen Bestimmung (HPLC) mussten die Proben zum Schutz der Säule stark verdünnt werden und über Ionentauscher geschüttelt werden, um eventuell aus dem Reaktormaterial herausgelöste Ionen zu entfernen. Es ist deshalb denkbar, dass sich die Gleichgewichte des Glycerols mit den Glycerol-Lösemittel-Produkten durch die erhöhte Konzentration an Wasser so in Richtung Glycerol verschieben, dass der Umsatz an Glycerol kleiner bestimmt wird, als er nach dem Reaktordurchlauf war. Dies wäre ein zusätzlicher Faktor in der Erklärung für die stagnierenden Umsatzverläufe bei langen Verweilzeiten. Leider ließ sich diese Verschiebung der Gleichgewichte nicht vollständig ausschließen, da bei jeder analytischen Methode für eine Kalibrierung eine ähnliche Matrix vorliegen muss, die Proben also entweder mit Wasser (HPLC) oder mit Lösemittel (GC) auf die gleiche Matrixzusammensetzung verdünnt werden mussten. Hinzu kam, dass das Säulenmaterial, welches die beste Trennperformance für die vorliegenden Trennprobleme aufwies, nicht mit höheren Organikkonzentrationen belastet werden durfte. Die Verschiebung der Gleichgewichte, die sich aus der Analytik ergibt und

damit der Fehler im Glycerolumsatz, wird jedoch als deutlich kleiner eingestuft, als der „Fehler“, der durch den Säureabbau bedingt wird. Dies konnte durch die Versuche in 5.5.1 gezeigt werden. Außerdem wird der Analytikfehler im Glycerol (Verschiebung der Gleichgewichte) für die eigentliche Problemstellung, möglichst viel Acrolein zu erhalten, nicht als bedeutend eingestuft, da hohe Selektivität zu Acrolein ohnehin bei kurzen Verweilzeiten auftrat, und die Kenntnis der Gleichgewichtslage zwischen den Lösemitteln und Glycerol nicht direkt von Interesse ist. Versuche mit Triacetin konnten bestätigen, dass dieses in saurer wässriger Umgebung in der HPLC teilweise hydrolysiert wird, mit Glycerolmonomethylether konnte dies nicht bestätigt werden.

Ott hat in Wasser ebenfalls *SU*-Verläufe erhalten, bei denen die Selektivitätskurve die x-Achse nicht bei 100 % Umsatz schneiden. Er begründete dieses mit einem nicht vollständig ausgereiftem Reaktorkonzept und somit einem experimentellen Fehler [Ott-2005].

Die *SU*-Verläufe aus den Versuchen in Wasser zeigen diesbezüglich ein theorienäheres Verhalten (Abbildung 5.6-6). Da nur ein kleiner Ausschnitt des *SU*-Verhaltens gemessen werden konnte, lässt sich der Verlauf über den gesamten Umsatz-Selektivitätsbereich jedoch nur abschätzen.

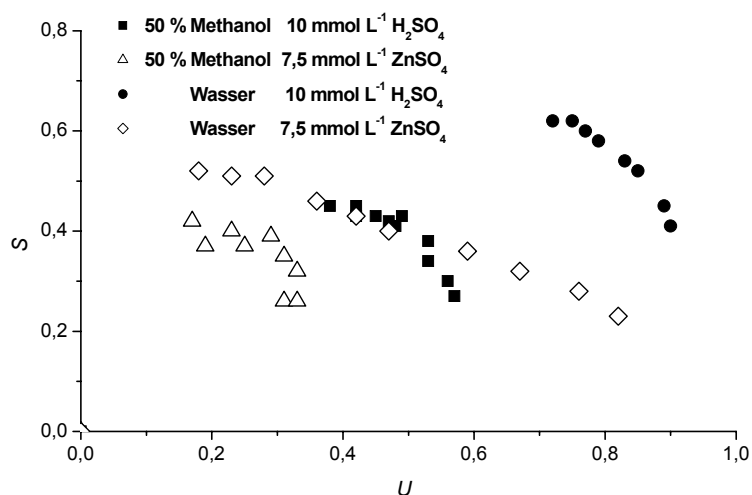


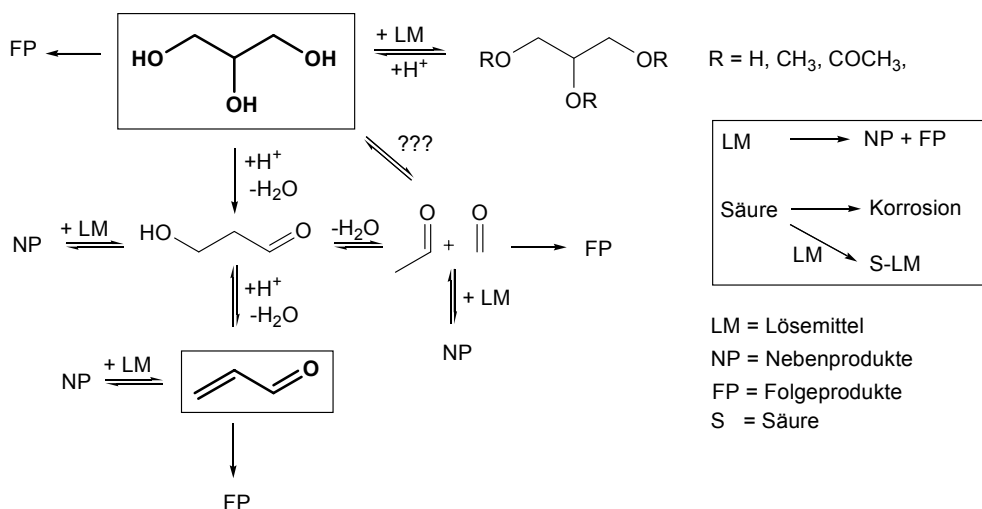
Abbildung 5.6-6: *SU*-Diagramm der Glyceroldehydratisierung in 50 % (g g⁻¹) Methanol und Wasser bei 370 °C und 30 MPa mit Zusatz von 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ oder 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Der *SU*-Verlauf in Wasser mit Zinksulfat ist deutlich flacher als der mit Säure, in 50 % (g g⁻¹) Methanol ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt. Der katalytische Effekt von

10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ und 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄ auf die Reaktion zu Glycerol ist in 50 % (g g⁻¹) Methanol ähnlich, in Wasser aber übt die Schwefelsäure den größeren Einfluss auf den pH-Wert aus. In 50 % (g g⁻¹) Methanol kann der stärkere Säureabbau als Erklärung für die Nivellierung der Einflüsse der beiden Zusätze dienen.

5.6.3. Reaktionsnetze

Für die Dehydratisierung von Glycerol in den verschiedenen Lösemittelmischungen wird ein verallgemeinertes Reaktionsnetz vorgeschlagen (vgl. Schema 5.6-1). Es werden Reaktionen der Edukte und Produkte mit dem Lösemittel berücksichtigt, auf Grund der geringen Konzentrationen jedoch keine Reaktionen der Edukte und Produkte untereinander. Als Nebenprodukte werden im solche definiert, die mit Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt sind, als Folgeprodukte solche, die nicht als Gleichgewichtsreaktion berücksichtigt werden, wie Polymerisationsprodukte, gasförmige Zerfallsprodukte und Verkokungsprodukte.



Schema 5.6-1: Verallgemeinertes Reaktionsnetz der Glyceroldehydratisierung in nah- und überkritischen Lösemitteln bei Temperaturen unterhalb 400 °C.

Die Abreaktionen der Säure (messbar durch Abnahme der H⁺-Konzentration) werden geteilt in Reaktionen die im Zusammenhang mit Korrosion stehen, sowie Reaktionen der Säure mit dem Lösemittel, wie z. B. die Veresterung der Schwefelsäure. Produkte, die in geringen Konzentrationen gefunden wurden, wie Propionaldehyd, Hydroxyaceton und Aceton werden nicht mit einbezogen, da sie für auf das Reaktionsnetz keinen entscheidenden Einfluss haben (Endprodukte). Es konnte nicht geklärt werden, ob der Acetaldehyd lediglich durch die

Retroaldolreaktion des Zwischenproduktes 3-Hydroxypropionaldehyd oder auch direkt aus dem Glycerol gebildet werden kann, wie von Bühler angenommen [Büh-2002]. Dies wäre nur über radikalische Mechanismen möglich, die unter den Reaktionsbedingungen von Bühler ($T > 400\text{ °C}$) wahrscheinlich, unter den hier untersuchten Reaktionsbedingungen jedoch eher unwahrscheinlich sind. Ebenfalls durchgeführte Versuche mit Acetaldehyd und Formaldehyd als Edukte lieferten wie auch bei Ramayya Acrolein, was die Aldolkondensation stützt [Ram-1987]. Bis dato konnte keine Forschergruppe 3-Hydroxypropionaldehyd in größeren Mengen detektieren. Deshalb wurde es als extrem reaktionsfähiges Zwischenprodukt erachtet. In dieser Arbeit konnte 3-Hydroxypropionaldehyd nachgewiesen werden, da unter den verwendeten Analytikbedingungen (HPLC-Säule, Eluent, $T = 25\text{ °C}$) durch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante mehr 3-Hydroxypropionaldehyd vorliegt. Unter Reaktionsbedingungen (350 °C , 30 MPa) sollte das Gleichgewicht zwischen Acrolein und 3-Hydroxypropionaldehyd jedoch weit auf der Seite des Acroleins liegen (Gleichgewichtskonstante K Acrolein zu Hydroxypropionaldehyd bei 50 °C 8,1 und bei 25 °C 21,2).

Als problematisch erwiesen sich nicht nur der Säureabbau, sondern auch die großen Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen des Glycerols mit den Lösemitteln, die die Geschwindigkeit der Abreaktion zu Acrolein durch die niedrige frei vorliegende Konzentration an Glycerol verlangsamen.

Die Beimischung der organischen Lösemittel konnte die maximal mögliche Feedkonzentration erhöhen, es wurde aber keine höheren Ausbeuten an Acrolein in den Lösemittelgemischen erhalten, da die erwünschte Veretherung des Glycerols (weniger Polymerisationsprodukte) so große Gleichgewichtskonstanten aufwies, und die Rückreaktionen vermutlich zu langsam waren.

5.6.4. Anwendungsvergleich

Ein Ausbeutevergleich ergab nur geringfügig höhere Ausbeuten an Acrolein in Essigsäure-Wassergemischen als in reinem Wasser. Das hohe Korrosionspotential sowie die anfallenden höheren Entsorgungskosten rechtfertigen deren Einsatz nicht. In den anderen Lösemittelgemischen lag die Ausbeute an Acrolein unterhalb der in Wasser erhaltenen. Um die Ergebnisse der Lösemittelgemische zu vergleichen, müssten Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchgeführt werden, die die Kosten der Aufarbeitung, die Kosten der

Entsorgung, die Raum-Zeit-Ausbeuten sowie die Prozesskosten (Kosten der Lösemittel, Energieverbrauch beim Aufheizen und bei der Trennung), sowie gegebenenfalls ökologische Betrachtungen mit einbeziehen.

Das Ziel der Arbeit, durch Einsatz alternativer Lösemittel bzw. deren Wassergemische eine höhere Konzentration von Glycerol im Eduktstrom zu ermöglichen wurde erreicht. So war unter Laborbedingungen ein problemloser kontinuierlicher Betrieb des Laborreaktors auch bei Glycerolkonzentrationen von ca. 5 - 10 % möglich. Die erhöhten Glycerolkonzentrationen von ca. 5 - 10 % liegen für eine technische Realisierung jedoch noch nicht im wirtschaftlichen Bereich, da bis zu 90 % Ballastlösemittel durch den Prozess geschleust werden muss. Aus den erwähnten Gründen sowie der für technisch relevante Prozesse zu geringen Ausbeute des Zielproduktes Acrolein wurde auf einen Prozessvorschlag verzichtet.

6. Reaktionstechnik und Modellierung

Die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens und der Bodensteinzahl der in dieser Arbeit verwendeten Strömungsrohrreaktoren wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten ermittelt [Bic-2005]. Bei einem exemplarisch untersuchten Reaktor lag die Bodensteinzahl bei etwa 30.

6.1. Reaktionstechnik

Entscheidend für das Selektivitäts-Umsatz-Verhalten einer Reaktion ist nicht nur die Kinetik, sondern auch das hydrodynamische Verhalten des eingesetzten Reaktors. Ideale Reaktoren beruhen auf mathematischen Modellen innerhalb derer ein einheitliches Strömungsverhalten vorausgesetzt wird. Für den idealen Strömungsrohrreaktor (*PFR – plug flow reactor*) wird keine Vermischung in Strömungsrichtung angenommen, für den kontinuierlichen Rührkessel (*CSTR – continuously stirred tank reactor*) hingegen vollständige Vermischung. Da den idealen Reaktoren definitionsgemäß Extreme des Mischungsverhaltens zugrunde liegen, ergibt sich für reale Reaktoren eine Abweichung von den idealen Modellen. Eine quantitative Charakterisierung des hydrodynamischen Mischungsverhaltens eines realen Reaktors erfolgt durch experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens. Wird durch experimentelle Befunde der Reaktor als hinreichend ideal beurteilt, so kann das entsprechende Idealmodell zur Berechnung herangezogen werden. Alternativ können Abweichungen vom idealen Verhalten mit verschiedenen Hilfsmodellen beschrieben werden.

Idealer Rührkessel und realer Rührkessel

Bei einem idealen kontinuierlichen Rührkessel nimmt man an, dass das gesamte Reaktorvolumen ideal durchmischt wird. Es bestehen dann keine Konzentrations- und Temperaturgradienten zwischen den verschiedenen Volumenelementen.

Bei einem realen Rührkessel können Abweichungen vom Idealverhalten der vollständigen Vermischungen durch Totvolumina und / oder Kurzschlussströmungen bedingt sein. Dies führt zu einer unvollständigen Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumens. Ein realer Rührkessel kann mit dem Zellenmodell beschrieben werden, bei dem das Reaktorvolumen theoretisch in mehrere hintereinander geschaltete Kessel gleichen Volumens aufgeteilt wird.

Ideales Strömungsrohr und reales Strömungsrohr

In einem idealen Strömungsrohr wird Pfropfenströmung (Extrem der turbulenten Strömung) zugrunde gelegt; Strömungsgeschwindigkeit, Zusammensetzung und Temperatur des Fluids sind über den gesamten Rohrquerschnitt konstant. Es findet keine Vermischung in Strömungsrichtung statt.

In einem realen Strömungsrohr treten abweichend vom idealen Verhalten Geschwindigkeitsprofile (laminar, turbulent) auf, die verschiedener Art und Ausprägung sein können. Ein weiterer Faktor für die Abweichung vom Idealverhalten ist die Dispersion, hervorgerufen durch Wirbel und Geschwindigkeitsfluktuationen. Zur Beschreibung eines realen Strömungsrohres kann das Dispersionsmodell herangezogen werden, bei dem eine Überlagerung der idealen Pfropfenströmung mit einer durch Diffusion hervorgerufenen axialen Vermischung berücksichtigt wird.

6.1.1. Theoretische Grundlagen: Verweilzeitverhalten

Eine stetige Verweilzeitverteilung kann durch zwei unterschiedliche äquivalente Darstellungsweisen erfolgen [Mül-1998]:

- *Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$* ; Der Wert von $E(t) \Delta t$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Volumenelement eine Verweilzeit im Bereich $(t \dots t + \Delta t)$ besitzt.
- *Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$* , die den Anteil der Volumenelemente angibt, die den Reaktor bis zum Zeitpunkt t nach Zugabe t_0 wieder verlassen haben.

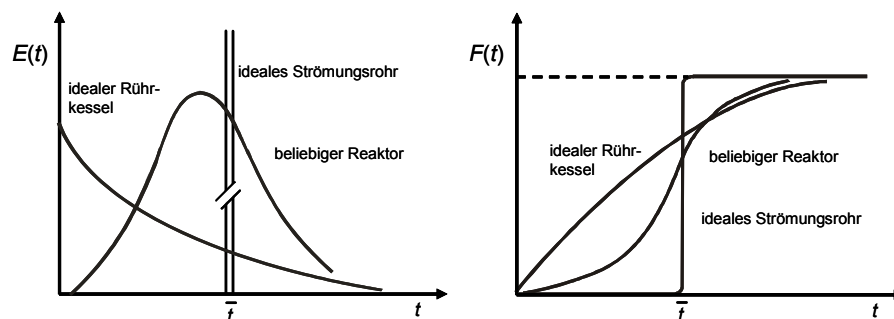


Abbildung 6.1-1: Verweilzeitdichte- und Verweilzeitverteilungsfunktionen der beiden Extrema ideales Strömungsrohr und idealer Rührkessel sowie eines beliebigen Reaktors [Bae-2002].

Verweilzeitdichte- und Verweilzeitverteilungsfunktion können über Integration bzw. Differentiation (Gl. 6.1-1) ineinander umgewandelt werden.

$$F(t) = \int_0^t E(s) ds \quad \text{bzw.} \quad E(t) = \frac{dF}{dt} \quad \text{Gl. 6.1-1}$$

Verweilzeitdichtefunktion

Die Verweilzeitdichtefunktion erhält man experimentell direkt aus einer Stoßmarkierung, bei der alle Volumenelemente im Reaktor zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der bestimmten Menge eines Tracerstoffs markiert werden. Das Eingangssignal entspricht im Idealfall einer *Dirac*-Stoßfunktion (Abbildung 6.1-2).

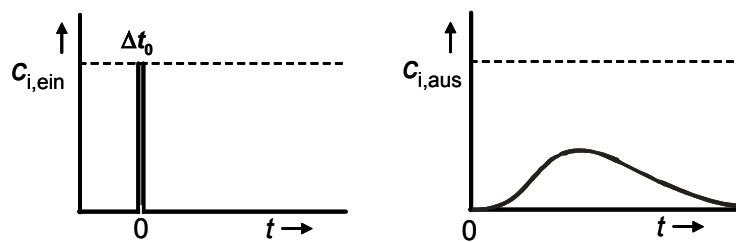


Abbildung 6.1-2: Eingangssignal einer Stoßmarkierung (*Dirac*-Stoßfunktion) und Antwortsignal [Fit-1995].

Die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ kann bei einer Stoßmarkierung alleine aus der gemessenen Tracerkonzentration $c(t)$ oder einem der Konzentration proportionalen Signal $S(t)$ am Reaktorausgang ermittelt werden (vgl. Gl. 6.1-2).

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t) dt} \quad \text{Gl. 6.1-2}$$

Wird Gleichung 6.1-2 in den Grenzen 0 bis ∞ integriert, so ergibt sich die Bilanz des Tracerstoffs (Gl. 6.1-3):

$$\int_0^\infty E(t) dt = 1 \quad \text{Gl. 6.1-3}$$

Die Verweilzeitdichtefunktion ist eine normierte Verteilungsfunktion, die Fläche unter der Kurve beträgt stets 1. Die Einheit der Verweilzeitdichtefunktion ist $[E] = \text{Zeit}^{-1}$.

Verweilsammenfunktion

Bei einer Verdrängungsmarkierung liegt für die Zeitpunkte $t \geq 0$ am Reaktoreingang eine konstante Tracerkonzentration c_0 vor. Das Eingangssignal einer Verdrängungsmarkierung entspricht einer *Heavysideschen* Sprungfunktion (Abbildung 6.1-3).

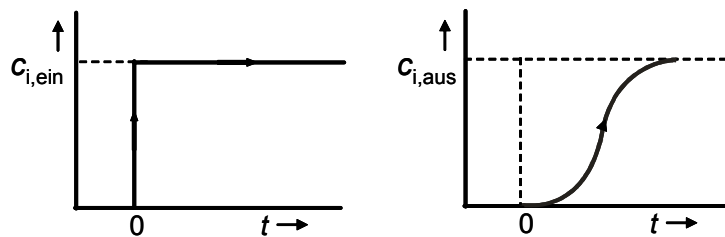


Abbildung 6.1-3: Eingangssignal einer Verdrängungsmarkierung (*Heavysideschen* Sprungfunktion) und Antwortsignal [Fit-1995].

Bei Verdrängungsmarkierungen erhält man die dimensionslose Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ aus der gemessenen Tracerkonzentration $c(t)$ am Reaktorausgang und der zeitlich konstanten Tracerkonzentration c_0 am Reaktoreingang (Gl. 6.1-4).

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad \text{Gl. 6.1-4}$$

Die Funktion beginnt bei null und läuft asymptotisch gegen 1, wenn das ganze Reaktorvolumen mit der Tracersubstanz gefüllt ist.

Verweilzeitverhalten ideal durchmischter Rührkessel und realer Rührkessel

In einem instationär betriebenen ideal durchmischten Rührkessel, in dem keine Reaktionen stattfinden, wird die zeitliche Änderung der Tracerkonzentration im Reaktor durch die unterschiedlichen Konzentrationen von Zulauf und Ablauf hervorgerufen.

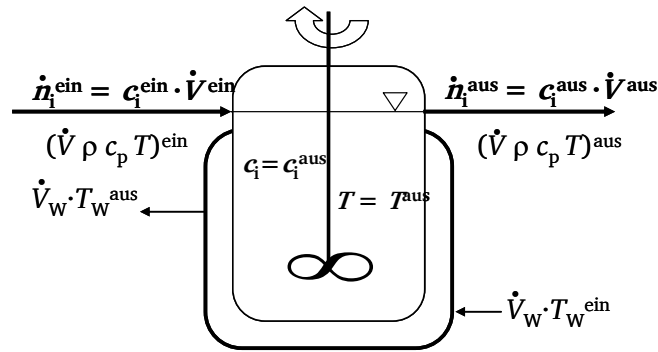


Abbildung 6.1-4: Schematische Darstellung des Bilanzraumes eines Rührkessels [nach Fit-1995].

Die Verweilzeitverteilungen idealer Reaktoren lassen sich als dimensionslose Größen einheitlich darstellen, wenn statt der Zeit eine dimensionslose Variable (Gl. 6.1-5)

$$\theta = t / \tau_{ges} \quad \text{Gl. 6.1-5}$$

eingeführt wird.

Für einen Rührkessel bzw. ein Strömungsrohr gilt $\tau_{ges} = \tau$ für eine Kaskade mit K Kesseln $\tau_{ges} = K \cdot \tau$.

Bei der Verweilzeitdichtekurve bringt eine Veränderung der Skalierung der x-Achse auch eine Veränderung der y-Achse nach Gleichung 6.1-6 mit sich.

$$E_{\theta}(\theta) = \tau_{ges} \cdot E(t) \quad \text{Gl. 6.1-6}$$

Bei der Verweilzeitsummenfunktion gilt unabhängig von der verwendeten Variablen (Gl. 6.1-7)

$$F_{\theta}(\theta) = F(t) \quad \text{Gl. 6.1-7}$$

Für den CSTR ergibt sich für die Verweilzeitdichtefunktion (Gl. 6.1-8):

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} \text{ bzw. } E_{\theta}(\theta) = e^{-\theta} \quad \text{Gl. 6.1-8}$$

Die Verweilzeitsummenfunktion (Gl. 6.1-9) für den CSTR lautet:

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \text{ bzw. } F(t) = 1 - e^{-\theta} \quad \text{Gl. 6.1-9}$$

Da bei einem ideal durchmischten Rührkessel der Mittelwert der Verweilzeitdichtefunktion \bar{t} gleich der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ ist, lässt sich aus der Abweichung ein Maß für eine Nichtidealität bestimmen.

Der Mittelwert der Verteilung ergibt sich aus Gl. 6.1-10:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad \text{Gl. 6.1-10}$$

Das Verhalten realer Rührkesselreaktoren kann durch Modelle mit mehreren hintereinander geschalteten Kesseln (Rührkesselkaskade) angenähert werden.

Die allgemeinen Gleichungen (Gl. 6.1-11,12) für Rührkesselkaskaden lauten [Mül-1998]:

$$E(t) = \frac{1}{\tau(K-1)!} \cdot \left(\frac{t}{\tau}\right)^{K-1} \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{bzw.} \quad E_{\theta}(\theta) = \frac{K(K\theta)^{K-1}}{(K-1)!} \cdot \exp(-K\theta) \quad \text{Gl. 6.1-11}$$

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \sum_{\kappa=0}^{K-1} \frac{1}{\kappa!} \cdot \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\kappa} \quad \text{bzw.} \quad F_{\theta}(\theta) = 1 - \exp(-K\theta) \sum_{\kappa=1}^K \frac{(K\theta)^{\kappa-1}}{(\kappa-1)!} \quad \text{Gl. 6.1-12}$$

6.1.2. Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Rührkesselreaktors

Zur Charakterisierung der verwendeten Rührkessel wurde exemplarisch die Verweilzeitverteilung für den Edelstahlrührkessel experimentell untersucht. Dazu wurden bei verschiedenen Volumenströmen (verschiedene Verweilzeiten) Stoß- und Verdrängungsmarkierungen durchgeführt.

Die Versuche konnten nicht unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, da kein Detektionssystem für Messungen unter Reaktionsbedingungen zur Verfügung stand. Zur Messung bei Reaktionsbedingungen wären Kühlsysteme und Druckreduktionskomponenten hinter dem Reaktor notwendig gewesen, die zusammen wesentlich höhere Totvolumina als das zu vermessene Reaktorvolumen bedingt hätten. Deshalb wurde das Verweilzeitverhalten bei Zimmertemperatur gemessen. Man kann davon ausgehen, dass unter Reaktionsbedingungen die Vermischung des Fluids im Reaktor auf Grund der erheblich größeren Diffusivität und der geringeren Dichte besser als bei Normalbedingungen ist.

Für die Versuche zur Stoßmarkierung wurde der Reaktor in das bestehende HPLC-System zwischen das Probenaufgabesystem (*Rheodyne*-Ventil) und die Detektoreinheit (UV-Detektor) anstelle der Säule eingebaut. Das UV Signal wurde mit 40 Hz aufgezeichnet bei Wellenlängen von 235 nm (Range 0,04). Für die Stoßmarkierung wurde eine Probenschleife mit 20 µL Injektionsvolumen verwendet. Als Markierungssubstanz diente Aceton, als Laufmittel wurde verdünnte Schwefelsäure (0,002 mol L⁻¹) eingesetzt. Für alle Versuche wurde zum Schutz des UV-Detektors vor Verschmutzung ein 0,5 µm Metallfilter mit sehr kleinem Totvolumen zwischen den Reaktor und die Detektionseinheit geschaltet.

Für die Verdrängungsmarkierung wurde ein separater Versuchsaufbau benötigt. Dabei wurde ebenfalls das Lösemittel über eine HPLC-Pumpe in den Reaktor geleitet, und das Ausgangssignal mit Hilfe eines UV-Detektors detektiert (265 nm – Range 128). Das Umschalten vom einen auf das andere Lösemittel wurde über einen Hahn vor der Pumpe realisiert. Zur Verdrängungsmarkierung diente eine Lösung von 1 % (g g⁻¹) Aceton in Wasser. Als Leitungen wurden Edelstahlkapillaren bzw. Kunststoffkapillaren mit möglichst kleinem Innendurchmesser verwendet (< 0,5 mm).

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und 5 - 20 bar (Druckabfall über Filter) durchgeführt. Das Totvolumen der Leitungen für die Messungen der Stoßmarkierungen

betrug ca. $0,077 \text{ cm}^3$, für die Verdrängungsmarkierung $0,059 \text{ cm}^3$. Durch einen Blindversuch (ohne Reaktor) bei der Stoßmarkierung konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Totvolumens auf das Markierungssignal durch die Leitungen zu vernachlässigen ist. Bei der Verdrängungsmarkierung ergab sich jedoch ein zusätzliches Totvolumen durch die Innenvolumina der Pumpenköpfe und Leitungen in der HPLC-Pumpe.

Die experimentell bestimmten Verweilzeitdichtefunktionen vergleichend zu denen der mathematischen Modelle idealer Reaktoren (CSTR, Kaskade aus zwei Kesseln) zeigen die Abbildung 6.1-5 und Abbildung 6.1-6.

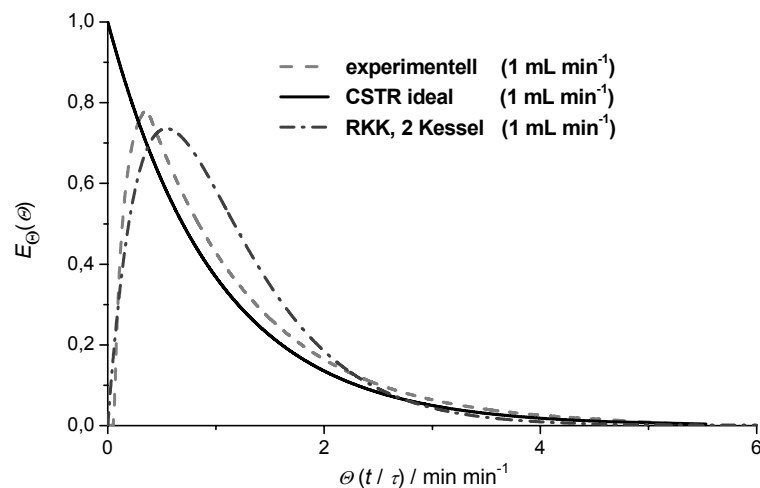


Abbildung 6.1-5: Vergleichende Auftragung der experimentell ermittelten normierten dimensionslosen Verweilzeitdichtefunktion des untersuchten Reaktors (Fluss: 1 mL min^{-1}), und der aus dem mathematischen Modell eines CSTR sowie einer Kesselkaskade (2 Kessel) bestimmten Verweilzeitdichtefunktion.

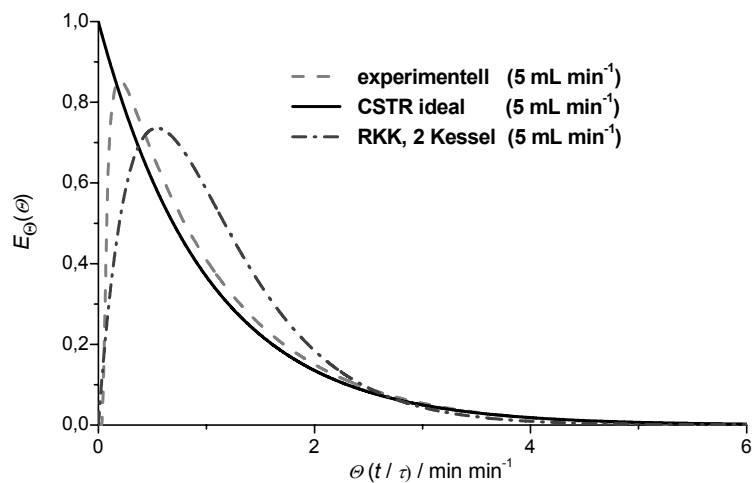


Abbildung 6.1-6: Vergleichende Auftragung der experimentell ermittelten normierten dimensionslosen Verweilzeitdichtefunktion des untersuchten Reaktors (Fluss: 5 mL min⁻¹), und der aus dem mathematischen Modell eines CSTR sowie einer Kesselkaskade (2 Kessel) bestimmten Verweilzeitdichtefunktion.

Der Vergleich der experimentell ermittelten Verweilzeitdichtefunktionen mit denen des idealen Einzellkessels bzw. einer Kaskade bestehend aus zwei Kesseln zeigt, dass der untersuchte Reaktor sich in guter Näherung wie ein idealer CSTR verhält. Wie zu erwarten ist das Verhalten bei hohen Volumenflüssen (5 mL min⁻¹) besser als bei geringen Volumenflüssen (1 mL min⁻¹).

Ein Vergleich der mittleren mit der hydrodynamischen Verweilzeit in Tabelle 6.1-1 zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 6.1-1: Mittlere \bar{t} und hydrodynamische Verweilzeit τ bestimmt aus den Verweilzeitdichtefunktionen mit Gl. 6.1-10.

\bar{t}	τ
2,71197	2,712
1,8080	1,808
1,356	1,356
1,0848	1,0848

Bei der experimentellen Verweilzeitsummenfunktion ist, wie in Abbildung 6.1-7 gezeigt, ein verzögertes Einsetzen des Anstiegs der Tracerkonzentration zu beobachten. Der Grund dafür ist das große zusätzliche Totvolumen der HPLC-Pumpe.

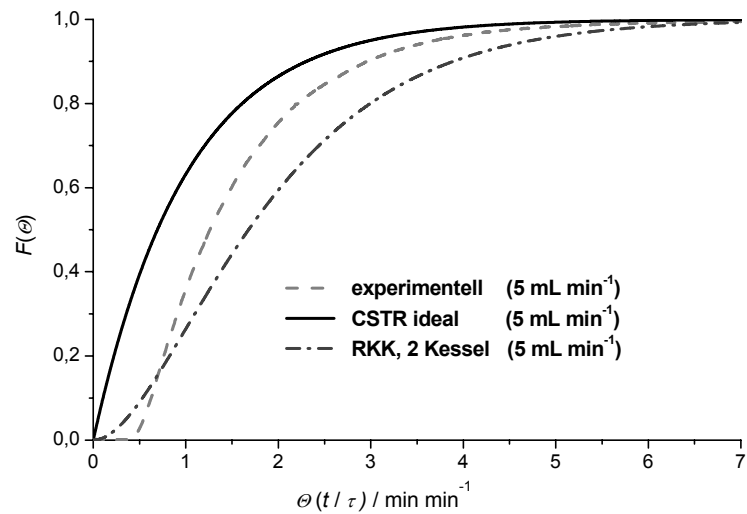


Abbildung 6.1-7: Vergleichende Auftragung der experimentell ermittelten normierten dimensionslosen Verweilzeitsummenfunktion des untersuchten Reaktors (5 mL min^{-1}), und denen aus den mathematischen Modellen eines CSTR und einer Kesselkaskade bestimmten Verweilzeitsummenfunktionen.

Der Vergleich der Kurvenform der Verweilzeitsummenfunktionen bestätigt (wenn die Kurve zum Nullpunkt verschoben wird) analog den Ergebnissen aus der Stoßmarkierung, dass sich der experimentell untersuchte Reaktor in guter Näherung wie ein idealer Einzellkessel verhält (Abbildung 6.1-8).

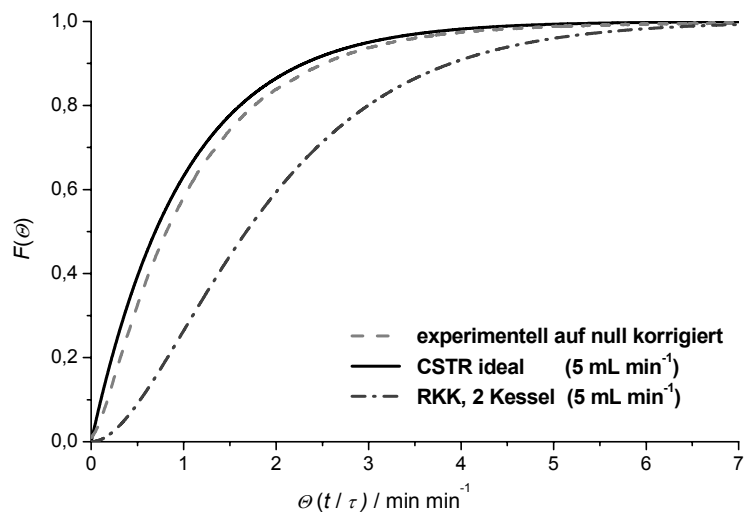


Abbildung 6.1-8: wie Abbildung 6.1-7 nur experimentelle Kurve zum Vergleich mit den anderen zum Nullpunkt verschoben.

6.2. Modellbildung und Kinetische Simulation (CSTR)

6.1.1. Grundlagen der Simulation

Für die theoretischen kinetischen Untersuchungen werden die molaren Konzentrationen der beteiligten Spezies unter Reaktionsbedingungen benötigt. Diese werden durch die Dichtekorrektur nach Formel 6.2-1 erhalten.

$$c_i(T, p) = c_{i,STP} \frac{\rho_{LM,Reaktor}}{\rho_{LM,STP}} \quad \text{Gl. 6.2-1}$$

$c_i(T, p)$	molare Reaktandenkonzentration im Reaktor / mol L ⁻¹
$\rho_{LM, Reaktor}$	Dichte des Reaktionsmediums unter Reaktionsbedingungen / g cm ⁻³
$\rho_{LM, STP}$	Dichte des Reaktionsmediums unter Standardbedingungen / g cm ⁻³
$c_{i,STP}$	molare Reaktandenkonzentration bei Standardbedingungen / mol L ⁻¹

Sowohl für die Umrechnung der experimentell bestimmten Konzentrationen auf Reaktionsbedingungen, als auch für die Anpassung der kinetischen Parameter mit Hilfe von *Presto Kinetics*® wurden die Dichten der reinen Lösemittel(mischungen) verwendet, da keine Dichten für die untersuchten Reaktionsgemische vor und nach der Reaktion vorlagen und die Abweichung von der Dichte des reinen Lösemittels auf Grund der geringen Konzentrationen der Edukte und Produkte als gering eingestuft wird.

Auf Basis der experimentell ermittelten Konzentrationen der Reaktionsprodukte und der Edukte, korrigiert durch die Dichte unter Reaktionsbedingungen, sollen die kinetischen Parameter innerhalb eines vorgeschlagenen Reaktionsmodells durch Anpassung an experimentelle Daten (Simulation) erhalten werden. Die für die Simulation als Basis gewählten Messwerte wurden bei der Umsetzung von Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol, bei 350 °C, 30 MPa und Zusatz von 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure erhalten (Abbildung 6.2-1).

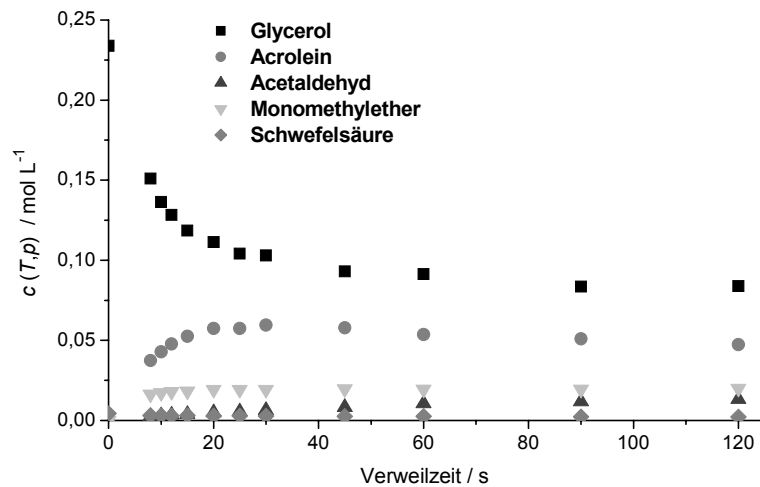


Abbildung 6.2-1: Experimentell ermittelte Konzentrationen ($c(T,p)$) in Abhängigkeit von der Verweilzeit (umgerechnet auf Reaktionsbedingungen) für Glycerol, Acrolein, Acetaldehyd, Glycerolmonomethylether und Schwefelsäure bei 350 °C, 30 MPa in 50 % (g g⁻¹) Methanol-Wasser.

Weitere Anpassungen wurden für die Messreihen in 50 % Methanol bei 300, 320, 340 und 360 °C sowie in 100 % Methanol für 350 °C, 30 MPa gemacht und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und teilweise Aktivierungsenergien ermittelt.

Folgende Abkürzungen werden in diesem Kapitel in den Schemata und in den Abbildungen verwendet: Glycerol: **Gly**, Acrolein: **Acr**, Glycerolmonomethylether: **MME**, Glyceroldimethylether: **DME**, Acetaldehyd: **Acet**, Schwefelsäure: **SR**, Formaldehyd: **FA**, Lösemittel: **LM**, Hydroxypropionaldehyd: **HPA**.

Nach experimenteller Bestätigung kann für die Simulation in guter Näherung das Reaktormodell eines idealen kontinuierlichen Rührkessels verwendet werden. Die Bilanzgleichung des ideal durchmischten Rührkessels ergibt sich aus der allgemeinen Bilanzgleichung der Reaktionstechnik (Gl. 6.2-2) [Vog-2002]

$$\frac{\partial c_i(x,y,z,t)}{\partial t} = \underbrace{-\text{div}(c_i \cdot \vec{u})}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\text{div}(D_i \cdot \text{grad } c_i)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\sum_j \nu_{ij} \cdot r_j}_{\text{Reaktionsterm}} \quad \text{Gl. 6.2-2}$$

wie folgt:

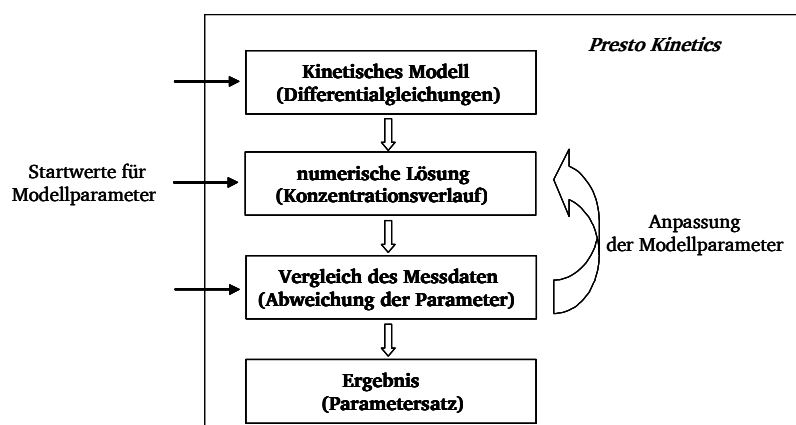
Bei vollständiger (idealer) Rückvermischung der Reaktionsmasse in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und die physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmischung zeitlich und räumlich konstant und der Beitrag der Diffusion fällt weg (Gl. 6.2-3).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \vec{w}) + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \quad \text{Gl. 6.2-3}$$

Weiterhin vereinfacht sich der Konvektionsterm in der Bilanzgleichung des ideal durchmischten stationären Rührkessels, wenn Dichte und Volumenänderungen vernachlässigt werden zu (Gl. 6.2-4):

$$0 = \frac{c_i^{\text{ein}} - c_i^{\text{aus}}}{\tau} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \quad \text{Gl. 6.2-4}$$

Die kinetische Modellierung wurde mit der Software *Presto Kinetics*® der Firma *Computing in Technology GmbH* durchgeführt. Diese erlaubt durch modularen Aufbau verschiedene Möglichkeiten, mathematische Reaktormodelle mit einem Verweilzeitverhalten und kinetische Differentialgleichungen zu kombinieren. Das Vorgehen bei der Simulation mit der Software *Presto Kinetics*® soll in Schema 6.2-1 verdeutlicht werden.



Schema 6.2-1: Vorgehen bei der Simulation mit der Software *Presto Kinetics*® [Zip-2005].

Die Parameterschätzung arbeitet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (residuenorientiert) zwischen simulierten und experimentellen Werten. Das

Minimierungsproblem wird mit einem gedämpften *Gauss-Newton*-Algorithmus gelöst. Diese Methode hängt empfindlich von dem verwendeten Modell, den anzupassenden Parametern und den Startwerten ab. An einigen Stellen war es notwendig die Parameter von Hand durch Variation anzupassen, da sich der Parameterschätzer zu stark an den ersten Messwerten (kurze Verweilzeiten) orientiert und so immer wieder in das gleiche lokale Minimum läuft, welches jedoch keinen optimalen Gesamt-Fit darstellt.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Ansätze zur Simulation der Reaktionsnetze gewählt:

Als erster wurde ein **Batchreaktor** als Basis gewählt, und das **Verweilzeitverhalten des CSTR** über einen **ODE-Systemschritt** additiv hinzugefügt. Da nur stationäre Zustände simuliert werden sollen, existieren keine zeitabhängigen Terme mehr. Deshalb kann die vorkonfektionierte Zeitachse als Verweilzeitachse genutzt werden. Der erforderliche Programmcode (Funktionscode) wurde auf der Basis eines von Klingler entwickelten Programmcodes entsprechend der relevanten Kinetik variiert und ist im Anhang C (Kapitel 9) aufgeführt (**Simulationsmethode 1**) [Kli-2006].

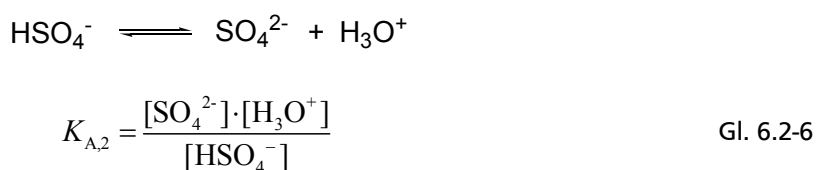
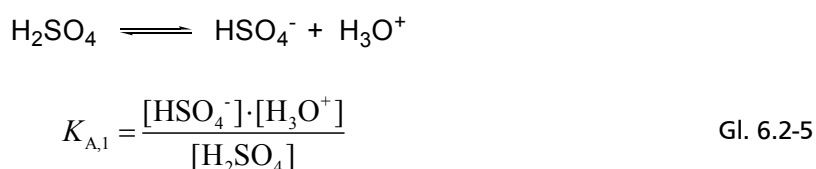
Als zweiter Ansatz wird das Reaktormodell **CSTR** mit entsprechendem Verweilzeitverhalten direkt in *Presto Kinetics*[®] ausgewählt, und die Variation der Feedströme (Verweilzeiten) über eine **Rezeptur** realisiert (**Simulationsmethode 2**).

Bei der Modellbildung kann ferner nur die Globalkinetik berücksichtigt werden, da einzelne Reaktionsschritte meist unbekannt sind und die Zwischenspezies nicht analytisch erfassbar sind. Die Verwendung von Globalkinetiken, die die gemessenen Daten mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben können, ist ein valides Verfahren, welches generell in der Verfahrenstechnik zum Auslegen von Reaktorkomponenten genutzt wird.

6.1.2. Modellbildung und Vorgehen

Aus den experimentellen Beobachtungen ging bereits hervor, dass die Konzentration der Säure und deren Abbau in die Reaktionsnetze und die kinetischen Berechnungen miteinbezogen werden muss.

Die unter Reaktionsbedingungen vorliegende Konzentration der dissoziierten Säure konnte in dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Die Säurekonzentration wurde lediglich nach Reaktordurchlauf durch Titration mit 0,02 mol L⁻¹ Natronlauge bei Zimmertemperatur bestimmt. Dadurch erhält man die Restprotonenkonzentration der zweibasigen Schwefelsäure bei vollständiger Dissoziation der beiden Protolysestufen (Gl. 6.2-5 und Gl. 6.2-6):



Es ist bekannt, dass unter Reaktionsbedingungen die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure (Gl. 6.2-6) vernachlässigbar klein (Größenordnung 10⁻⁷ in Wasser) ist [Mar-1966, Osc-1988].

Die erste Dissoziationskonstante für Schwefelsäure in nah- und überkritischem Wasser wurde für einige ausgewählte Bedingungen von *Xiang* mit dem optischen Indikator Acridin über den pH-Wert bestimmt. *Narayan et al.* schätzten die Dissoziation der Schwefelsäure in Wasser bei 375°C und 34,5 MPa aus einem auf diese Bedingungen extrapolierten pK_s-Wert aus den Messungen von *Quist* von 2,3 auf ca. 70 % [Nar-1990, Qui-1965].

Die Dissoziation der Schwefelsäure bei 350 °C und 30 MPa ist weder in Wasser noch in Wasser-Methanolgemischen bekannt. Hinzu kommt, dass keine Daten zum Estergleichgewicht von Methanol und Schwefelsäure unter Reaktionsbedingungen vorliegen. Aus den wenigen in Wasser bestimmten Dissoziationskonstanten von *Xiang* war es nicht möglich verschiedene pK_s bzw. K_s-Werte für die hier benötigten eng beieinander liegenden Temperaturen zwischen 300

und 360 °C und zudem in einer anderen Lösungsmittelmatrix (Wasser-Methanol) abzuschätzen.

So wurde für die Simulation vereinfacht die Hälfte der durch Titration bestimmten H^+ -Ionen eingesetzt und damit die zweite Protolysestufe nicht mit einbezogen, und die erste als vollständig angenommen. Dies entspricht einer starken Vereinfachung, da aus den Ergebnissen von *Xiang* anzunehmen ist, dass der pK_S -Wert der Schwefelsäure auch in Wasser-Methanol zwischen 4 und 6 liegen könnte, und somit auch die erste Protolysestufe nur gering dissoziiert vorliegen würde [Xia-1996].

Für die Simulation der Konzentrationsverläufe der Säure wurden die experimentell durch Titration bestimmten Konzentrationen zunächst mittels der Dichte des reinen Lösungsmittelgemisches auf Reaktionsbedingungen umgerechnet.

Daraus ergeben sich in Abhängigkeit von der Temperatur die in Abbildung 6.2-2 gezeigten Konzentrationsverläufe für die Schwefelsäure.

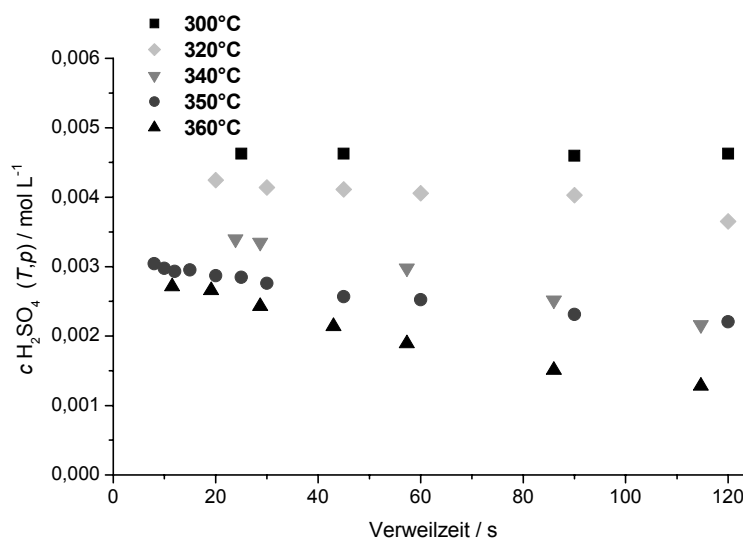
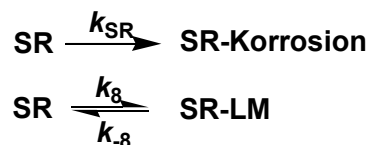


Abbildung 6.2-2: Ermittelte Konzentration der Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen in 50 % Methanol umgerechnet auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen (Dichtekorrektur).

Zur Modellierung der Säureabbaukurven wurde zunächst nur eine irreversible Abreaktion der Säure zu Korrosionsprodukten herangezogen. Es zeigte sich, dass sich die Konzentrationsverläufe besser anpassen ließen, wenn man einen zweiten reversiblen

Abbauweg einfügt, die Reaktionen mit dem im Überschuss vorliegenden Methanol nach Schema 6.2-2 berücksichtigt.



Schema 6.2-2: Reaktionsgleichungen zum Säureabbau für die kinetische Modellierung.

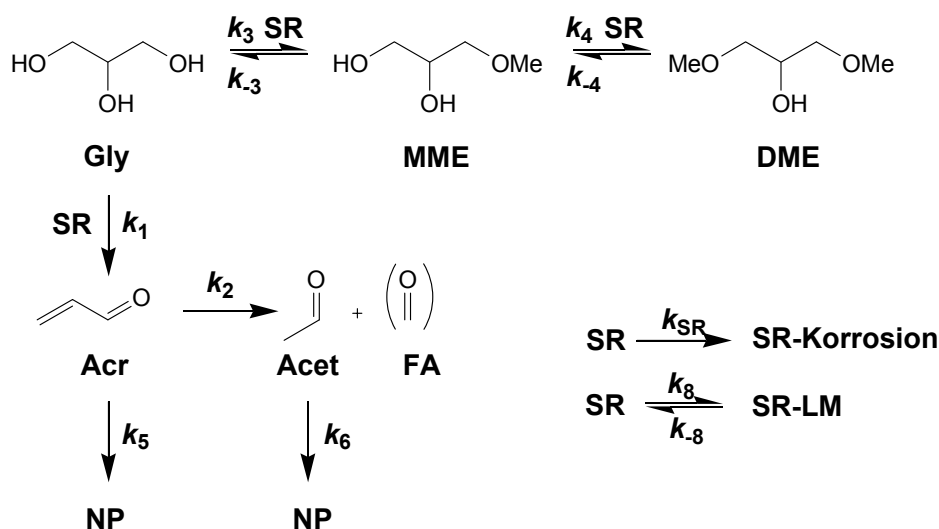
Als SR-LM werden alle Spezies zusammengefasst die chemisch aus der Reaktion aus Schwefelsäure (SR) und dem Lösemittel (LM) Methanol möglich sind.

Für die Anpassungen wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden die Parameter k_{SR} , k_8 und k_{-8} so angepasst, dass die experimentell ermittelten Säurekonzentrationsverläufe wiedergegeben werden konnten. Da die Korrosionsprodukte und die Säure-Lösemittelprodukte nicht quantitativ erfasst wurden, entspricht ein Lösungssatz für die Werte für k_{SR} , k_8 und k_{-8} nur einer Lösung unter vielen möglichen. Für die Simulation des restlichen Reaktionsnetzes sind die tatsächlichen Werte für k_{SR} , k_8 und k_{-8} nicht entscheidend, lediglich die Säurekonzentration, die für eine Verweilzeit aus der kinetischen Simulation hervorgeht, wirkt sich auf die anderen Reaktionsgleichgewichte aus.

Anschließend wird ein Gesamtreaktionsmodell vorgeschlagen, welches nach versuchter Anpassung an die kinetischen Daten so erweitert wird, dass die experimentellern Verläufe der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer qualitativ wiedergegeben werden können.

6.1.3. Reaktionsmodell 1: ohne Hydroxypropionaldehyd

Aus den im Ergebnisteil erhaltenen Erkenntnissen, wurde für die Simulation der Konzentrationsverläufe der gemessenen Spezies in 50 % (g g⁻¹) Methanol das in Schema 6.2-3 dargestellte vereinfachte Reaktionsnetz vorgeschlagen.



Schema 6.2-3: Vorgeschlagenes vereinfachtes Reaktionsmodell der Dehydratisierung von Glycerol in 50 % Methanol.

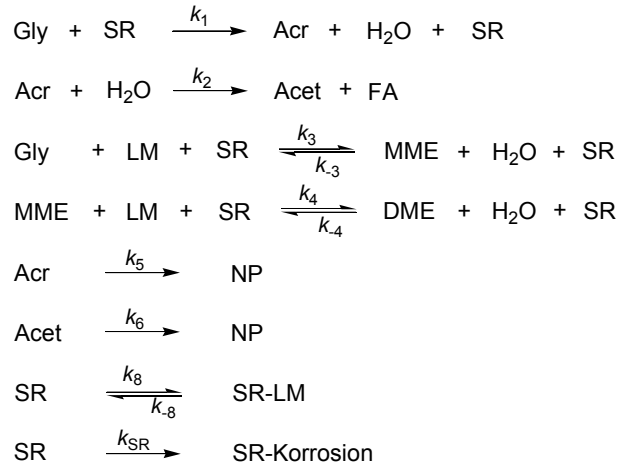
In dem verwendeten Modell wird für drei Reaktionen Säurekatalyse angenommen. Für alle Reaktionen wird die Reaktionsordnung der beteiligten Reaktanden auf eins festgelegt.

Im Falle der Methylether des Glycerols ist stellvertretend für alle Isomere nur eines dargestellt. Die Reaktion des Monomethylethers mit Methanol zu Dimethylether wird aufgenommen, da dieser durch MS-Analysen nachgewiesen wurde. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch nicht aussagekräftig, da die Konzentrationen der Dimethylether des Glycerols nicht bestimmt werden konnten. Die Reaktionspartner Methanol und Wasser sind im Schema wegen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt, werden jedoch in den kinetischen Reaktionsgleichungen in *Presto Kinetics*[®] berücksichtigt.

Aus der Literatur war bekannt, dass es sich bei der Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein um eine doppelte Folgereaktion handelt, bei der Acrolein erst als zweites Folgeprodukt aus 3-Hydroxypropionaldehyd gebildet wird. Da in 50 % (g g⁻¹) Methanol jedoch kein 3-Hydroxypropionaldehyd bestimmt werden konnte, wird vereinfachend zunächst eine direkte Reaktion zu Acrolein angenommen und die Produkte 3-Hydroxypropionaldehyd und Acrolein zusammengefasst. Darüber hinaus ergeben sich durch die Anwesenheit des

Sekundärlösemittels zahlreiche weitere Nebenprodukte, die im vereinfachten Reaktionsschema mit den sonstigen Nebenprodukten zusammen berücksichtigt werden.

Es ergeben sich folgende acht Reaktionsgleichungen (Schema 6.2-4):



Schema 6.2-4: Reaktionsgleichungen des simulierten Modell-Netzes.

Die Reaktionsgleichungen führen durch einfache Potenzansätze zu den aufgeführten Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 6.2-3).

$$\begin{array}{ll}
 r_1 = k_1 \cdot c_{\text{Gly}} \cdot c_{\text{SR}} & \\
 r_2 = k_2 \cdot c_{\text{Acr}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} & \\
 r_3 = k_3 \cdot c_{\text{Gly}} \cdot c_{\text{LM}} \cdot c_{\text{SR}} & r_{-3} = k_{-3} \cdot c_{\text{MME}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{SR}} \\
 r_4 = k_4 \cdot c_{\text{MME}} \cdot c_{\text{LM}} \cdot c_{\text{SR}} & r_{-4} = k_{-4} \cdot c_{\text{DME}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{SR}} \\
 r_{\text{SR}} = k_{\text{SR}} \cdot c_{\text{SR}} & \\
 r_5 = k_5 \cdot c_{\text{Acr}} & \\
 r_6 = k_6 \cdot c_{\text{Acet}} & \\
 r_8 = k_8 \cdot c_{\text{SR}} \cdot c_{\text{LM}} & r_{-8} = k_{-8} \cdot c_{\text{SR-LM}}
 \end{array}$$

Abbildung 6.2-3: Reaktionsgeschwindigkeiten im simulierten Reaktionsnetz.

Aus Gleichung 6.2-4 ergeben sich daraus für den CSTR die folgenden Massenbilanzen (Abbildung 6.2-4).

$$\begin{aligned}
 \text{Glycerol:} \quad 0 &= \frac{c_{0,\text{Glyc}} - c_{\text{Glyc}}}{\tau} - r_1 - r_3 + r_{-3} \\
 \text{MME:} \quad 0 &= \frac{c_{0,\text{MME}} - c_{\text{MME}}}{\tau} - r_3 - r_4 + r_4 + r_3 \\
 \text{DME:} \quad 0 &= \frac{c_{0,\text{DME}} - c_{\text{DME}}}{\tau} - r_4 + r_4 \\
 \text{Acrolein:} \quad 0 &= \frac{c_{0,\text{Acr}} - c_{\text{Acr}}}{\tau} - r_2 - r_5 + r_1 \\
 \text{Acetaldehyd:} \quad 0 &= \frac{c_{0,\text{Acet}} - c_{\text{Acet}}}{\tau} - r_6 + r_2
 \end{aligned}$$

Abbildung 6.2-4: Algebraische Gleichungen des verwendeten Modells.

6.1.3.1. Ergebnisse mit Simulationsmethode 1

Reaktionsmodell 1: Reaktionsmodell ohne Hydroxypropionaldehyd
Simulationsmethode 1: Batch-Reaktor + Reaktorverhalten aus ODE-System

Das in Schema 6.2-3 gezeigte Modell wurde auf Grund chemischer Überlegungen und der vorliegenden Versuchsergebnisse aufgestellt. Da jedoch nicht alle Konzentrationen der in diesem vereinfachten Modell aufgeführten Komponenten experimentell bestimmt werden konnten, war eine vollständige Modellierung mit eindeutig bestimmbar Modell-Parametern unabhängig vom vorgeschlagenen Modell nicht möglich. Aus diesem Grunde konnte lediglich geprüft werden, ob sich die Konzentrationsverläufe der experimentell erfassten Produkte bei Variation der Verweilzeit qualitativ mit dem vorgeschlagenen Modell beschreiben lassen. Zunächst wurden die Verläufe der Säurekonzentration wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben simuliert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 6.2-5.

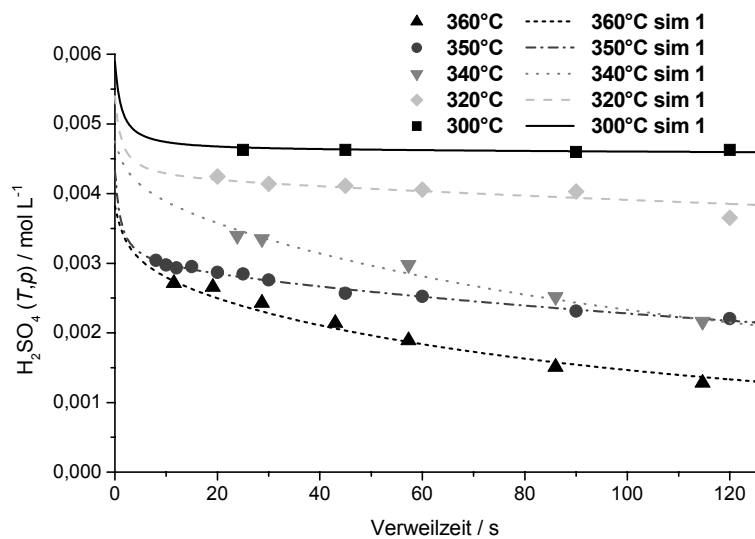


Abbildung 6.2-5: Ergebnisse der Anpassung ((gestrichelte) Linien) an experimentelle Verläufe (Messpunkte) der Säurekonzentration, Simulationsmethode 1.

Die erhaltenen k -Werte, die teilweise von Hand angepasst wurden, sind im Anhang C (Kapitel 9) aufgeführt.

Abbildung 6.2-6 zeigt die erhaltenen simulierten Konzentrationsverläufe für die komplette Versuchsreihe in 50 % (g g^{-1}) Methanol bei 350 °C und 30 MPa. Der Verlauf der Glycerolkonzentration mit der Verweilzeit ließ sich nicht zufrieden stellend anpassen. Die Abweichung von den experimentellen Messwerten ist für Glycerol vor allem bei langen Verweilzeiten hoch.

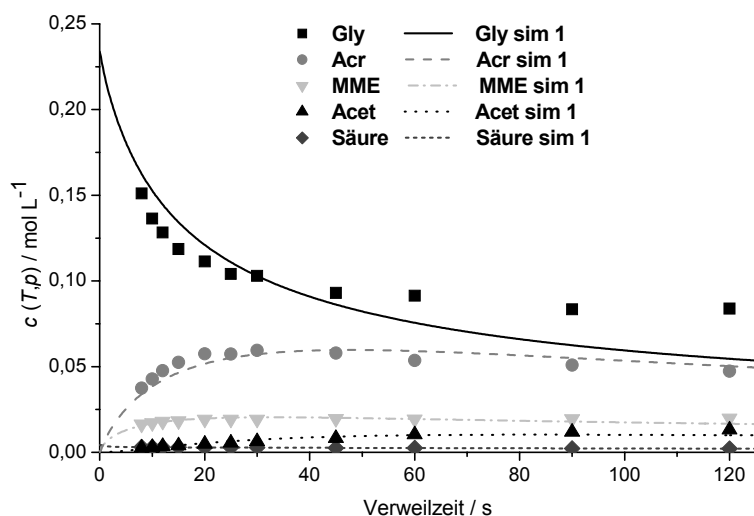


Abbildung 6.2-6: Ergebnisse der kinetischen Anpassung ((gestrichelte) Linien) mit dem Reaktionsmodell 1 an experimentelle Verläufe (Messpunkte) der Konzentrationen von Glycerol, Acrolein, Säure, Acetaldehyd und Monomethylether bei 350°C, 30 MPa in 50 % (g g⁻¹) Methanol (Simulationsmethode 1).

Als Ursache für die schlechte Wiedergabe der experimentell bestimmten Messpunkte der Glycerolkonzentration wird der Messfehler in der Glycerolanalytik durch verstärkt auftretendes Formaldehyd bei langen Verweilzeiten gesehen, welches mit dem Glycerolpeak in der Analytik überlagert. Außerdem ist das Reaktionssystem maßgeblich abhängig von der tatsächlich vorliegenden Konzentration an frei vorliegender H⁺-Ionen unter Reaktionsbedingungen. Dies konnte in der Simulation der beteiligten Konzentrationen nur näherungsweise berücksichtigt werden.

Mittels der kinetischen Anpassung konnte gezeigt werden, dass das vorgeschlagene Reaktionsmodell 1 qualitativ die Verläufe der Konzentrationen der Substanzen Glycerol, Acrolein, Acetaldehyd und Monomethylether wiedergeben kann.

Es wurden außerdem die Messreihen bei 300, 320, 340 und 360 °C in 50 % (g g⁻¹) Methanol für Modellierungen herangezogen. Die erhaltenen graphischen Verläufe und alle *k*-Werte sind im Anhang C (Kapitel 9) aufgeführt.

Für die Reaktionen Glycerol zu Acrolein und Glycerol zu Monomethylether konnte eine Aktivierungsenergie aus den Geschwindigkeitskonstanten *k*₁ und *k*₃ bestimmt werden (Arrhenius-Auftragungen siehe Anhang C (Kapitel 9)). Es ergab sich für die Reaktion von Glycerol zu Acrolein eine Aktivierungsenergie von 94 – 128 kJ mol⁻¹ mit einem prä-

exponentiellen Faktor von $A_1 = 6,6 \cdot 10^8 - 4,9 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und für die Aktivierungsenergie der Reaktion von Glycerol zu Glycerolmonomethylether 123 kJ mol^{-1} mit einem präexponentiellen Faktor von $A_3 = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Die erhaltenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die aus den experimentell erhaltenen Kurven bestimmte „Globalaktivierungsenergie“ für die Abreaktion von Glycerol von 120 kJ mol^{-1} mit $A = 5,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Die Anpassung der Glycerolkonzentration mit dem Reaktionsmodell 1 gelingt für die Versuche in reinem Methanol besser, jedoch sind hier die experimentell bestimmten Konzentrationen für Acrolein und Monomethylether im kurzen Verweilzeitspektrum offensichtlich fehlerbehaftet (siehe Abbildung 6.2-7). Wenn die experimentellen Messwerte bei kurzen Verweilzeiten extrapoliert werden, schneidet die Kurve die x-Achse nicht bei der Verweilzeit von null. Dies konnte auch bei anderen Messungen beobachtet werden. Als Fehlerquelle könnte hier der analytische Fehler der HPLC auf Grund der äußerst geringen Konzentration der Produkte MME und Acrolein im kurzen Verweilzeitbereich genannt werden. Auf Grund der hohen Verdünnung, die für die HPLC-Analytik bei den Proben in 100 % Methanol notwendig war, sind die Fehler bei Produkten, die ohnehin schon in geringer Konzentration vorliegen, sehr hoch.

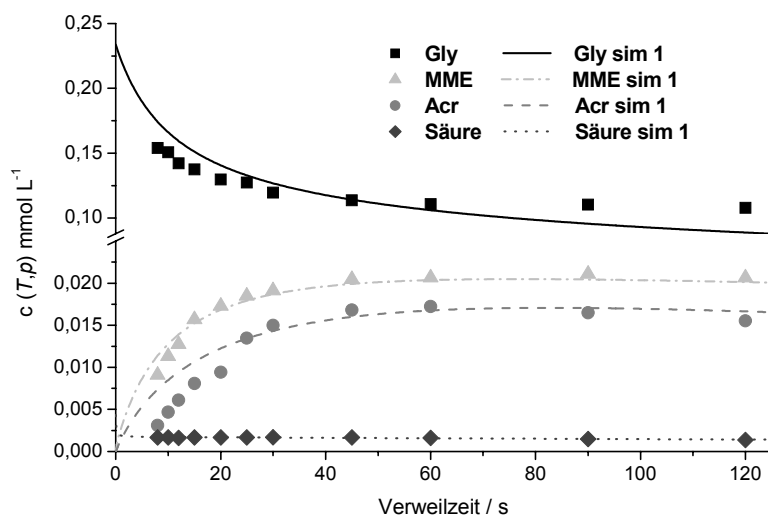


Abbildung 6.2-7: Ergebnisse der kinetischen Anpassung ((gestrichelte) Linien) an experimentelle Verläufe (Messpunkte) der Konzentrationen von Glycerol, Acrolein, Säure und Monomethylether bei $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 MPa in 100 % Methanol: Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

6.1.3.2. Ergebnisse mit Simulationsmethode 2

Modell 1: Reaktionsmodell ohne Hydroxypropionaldehyd
Simulationsmethode 2: CSTR-Reaktor + Rezeptur

Um mögliche Fehlerquellen in der Simulation auszuschließen, wurde eine zweite Simulationsmethode angewandt. Beide Methoden sollten bei gleichen k -Werten und gleichem Reaktionsmodell im Rahmen des unterschiedlichen Solververhaltens gleiche Ergebnisse liefern.

Bei dieser Methode wird das Reaktionsnetz im CSTR jeweils so lange simuliert, bis sich eine konstante Konzentration im Reaktionsaustrag (stationärer Betriebszustand) eingestellt hat. Die Zeitachse stellt in diesem Fall die Betriebszeit des Reaktors dar. Die Zuordnung der zu einer Verweilzeit gehörigen Konzentration an die simulierten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Simulationszeit erfolgt durch den Anwender. Ebenso die Entscheidung wann das Konzentrationsverhalten als konstant eingestuft werden kann. Dies wurde zunächst in verschiedenen Simulationen geprüft und daraus zeitliche Abstände der Konzentrationsänderungen für die Rezeptur festgelegt.

Der Eingangsfluss (und damit die Verweilzeit) wird dann durch die Vorgaben im Rezept sprungartig verändert. Ein „Beispielrezept“ ist in Anhang C (Kapitel 9) aufgeführt. Die Konzentrationen der Spezies im Reaktor reagieren auf diesen „äußeren“ Sprung der Zulaufbedingungen mit einem verzögerten Konzentrationssprung, der einer Art Einfahrverhalten zum nächsten stationären Betriebszustand entspricht. Daraus ergibt sich das in Abbildung 6.2-8 gezeigte Treppenverhalten. Dieses spiegelt das experimentelle Vorgehen (Verweilzeit einstellen, Stationarität abwarten, Probe ziehen, Pumpenfluss umstellen) wider.

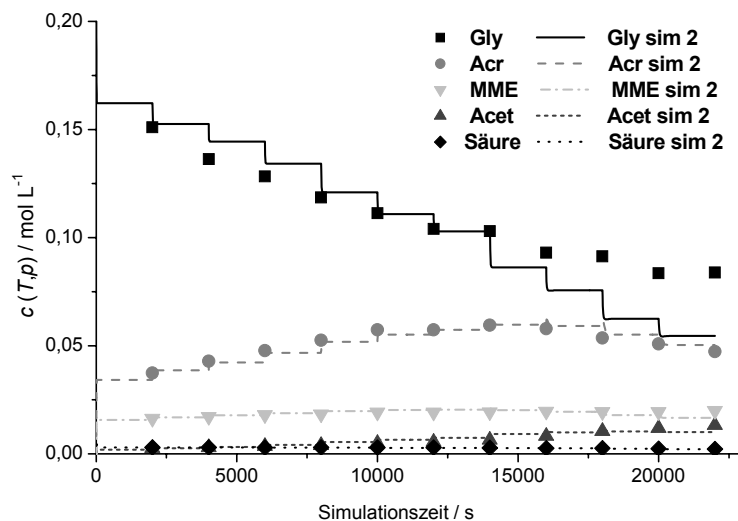


Abbildung 6.2-8: Ergebnisse der kinetischen Anpassung an experimentelle Verläufe der Konzentrationen von Glycerol, Acrolein, Säure und Monomethylether bei 350 °C, 30 MPa in 50 % Methanol: Modell 1, Simulationsmethode 2.

Für Acrolein und die Säure zeigt Abbildung 6.2-9 die mit Simulationsmethode 2 erhaltenen Verläufe noch einmal besser aufgelöst.

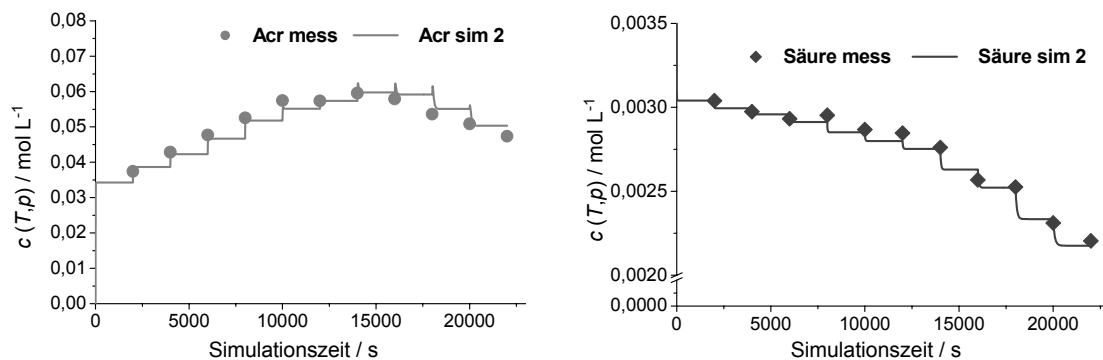


Abbildung 6.2-9: Ergebnisse der kinetischen Anpassung an experimentelle Verläufe der Konzentrationen von Acrolein und Säure bei 350 °C, 30 MPa in 50 % (g g⁻¹) Methanol (wie Abbildung 6.2-8 vergrößert): Modell 1, Simulationsmethode 2.

6.1.3.3. Vergleich der Simulationsmethoden

Zum Vergleich der beiden Simulationsmethoden wurden bei Simulationsmethode 2 die Konzentrationen kurz vor dem jeweils nächsten Sprung im Feedstrom ausgelesen und auf die dazu gehörige Verweilzeit transformiert. Es ergeben sich so einzelne Punkte, die auf der Simulationskurve aus Simulationsmethode 1 liegen. Dies bestätigt die Vorgehensweise bei der Eingabe aller erforderlichen Daten in *Presto Kinetics*[®]. In Abbildung 6.2-10 ist der Vergleich der Simulationskurven aus Methode 1 und den Simulationspunkten, die aus Methode 2 erhalten wurden mit gleichem verwendeten Satz an k -Werten zusammen mit den experimentellen Messwerten für Glycerol, Acrolein und Monomethylether dargestellt.

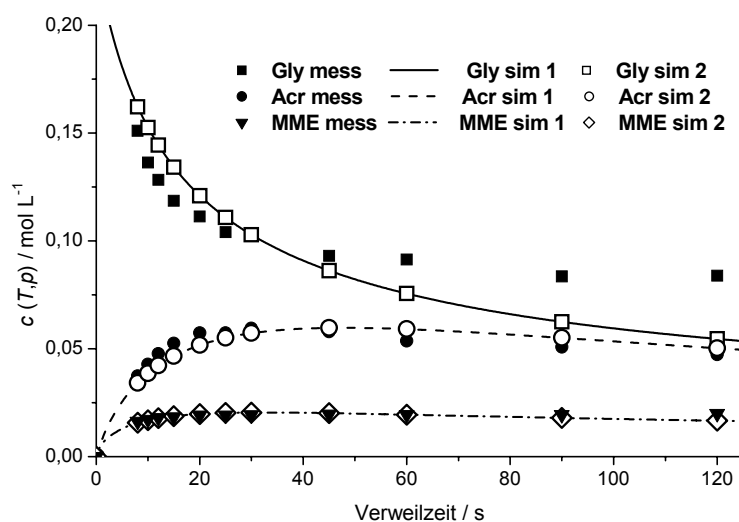


Abbildung 6.2-10: Vergleich der Ergebnisse der Simulationsmethoden 1 (Linien) und 2 (leere Symbole) mit den Messpunkten (gefüllte Symbole).

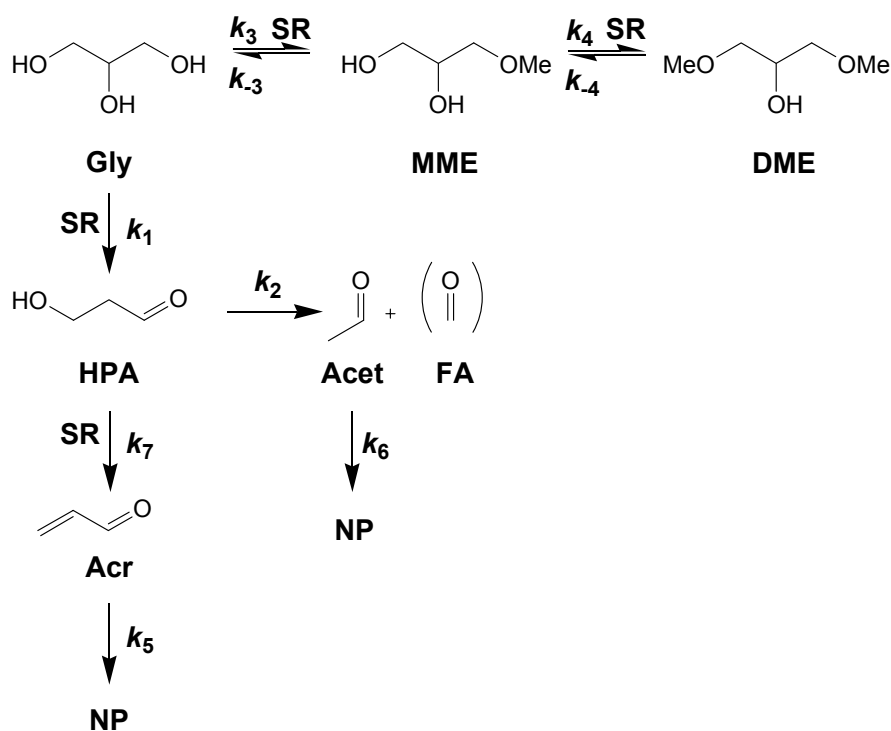
Die Übereinstimmung der simulierten Werte mit zwei unterschiedlichen Simulationsmethoden und gleichem Satz an k -Werten bestätigt das Vorgehen bei der Simulation und schließt Fehler in der Eingabe der erforderlichen Daten aus.

Bei der Parameterschätzung ergaben sich bei beiden Methoden auf Grund der Solvereigenschaften und der Uneindeutigkeit der Lösung (da das System unterdeterminiert ist) leicht unterschiedliche Werte. Der Vergleich der durch Parameterschätzung mit Simulationsmethode 1 und 2 erhaltenen Werte ist in Anhang C (Kapitel 9) aufgeführt.

6.1.4. Reaktionsmodell 2: mit Hydroxypropionaldehyd

Modell 2: Reaktionsmodell mit Hydroxypropionaldehyd
Simulationsmethode 1: Batch-Reaktor + Reaktorverhalten aus ODE-System

In Reaktionsmodell 2 (Schema 6.2-5) wird das Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd berücksichtigt. Es ergeben sich dabei im Vergleich zu Reaktionsmodell 1 Unterschiede in den Reaktionsgleichungen für die Bildung von Acrolein und die Bildung von Acetaldehyd und Formaldehyd aus 3-Hydroxypropionaldehyd.



Schema 6.2-5: Vorgeschlagenes Reaktionsmodell 2 der Dehydratisierung von Glycerol in 50 % (g g⁻¹) Methanol.

Mit dem geringfügig erweiterten Reaktionsmodell ergeben sich folgende Konzentrationsverläufe (Abbildung 6.2-11). Qualitativ ergibt sich kein großer Unterschied zum Reaktionsmodell 1 (Abbildung 6.2-6).

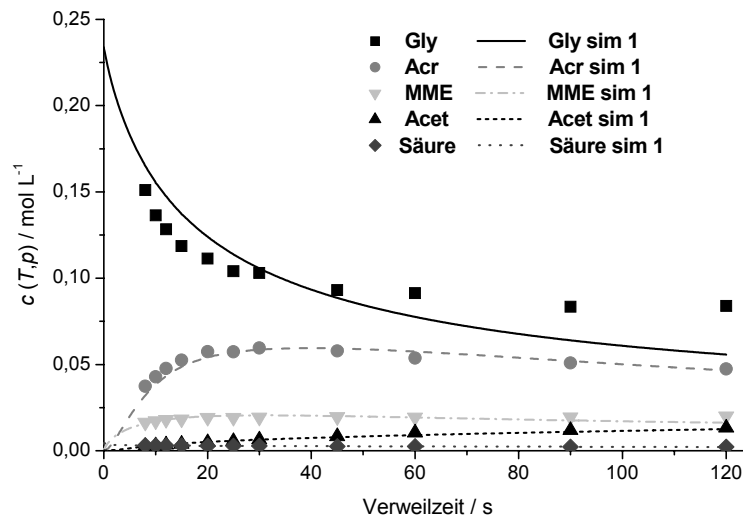


Abbildung 6.2-11: Ergebnisse der kinetischen Anpassung ((gestrichelte) Linien) an experimentelle Verläufe (Messpunkte) der Konzentrationen von Glycerol, Acrolein, Säure und Monomethylether bei 350 °C, 30 MPa in 50 % (g g⁻¹) Methanol: Modell 2, Simulationsmethode 1.

Die Unterschiede in der Anpassung der einzelnen Konzentrationsverläufe mit den beiden Modellen werden im Kapitel 6.1.5 diskutiert. Auch mit Modell 2 zeigt sich die größte Abweichung der Messwerte vom theoretisch berechneten Verlauf für Glycerol bei langen Verweilzeiten.

Mit Reaktionsmodell 2 wurde außerdem der *SU*-Verlauf (Abbildung 6.2-12) für die Selektivität zu Acrolein im Verhältnis zum Umsatz an Glycerol im Verweilzeitfenster 0 - 120 s simuliert.

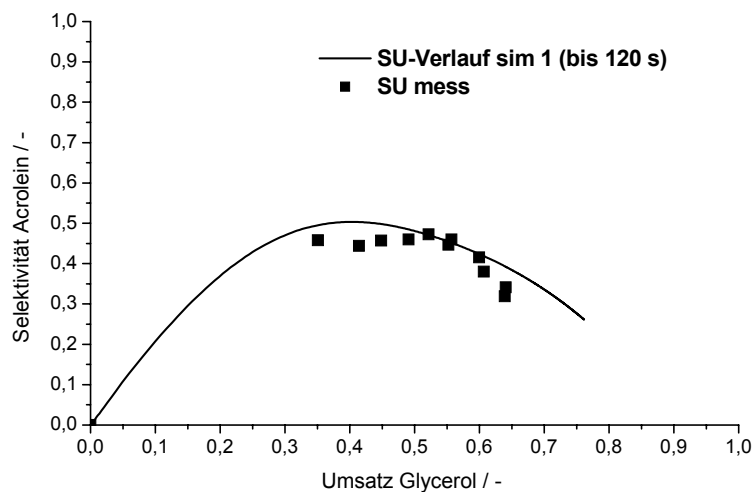


Abbildung 6.2-12: Simulierter *SU*-Verlauf der Reaktion von Glycerol in 50 % Methanol bei 350°C, 30 MPa. Modell 2, Simulationsmethode 1.

Experimentell konnte nur ein sehr kleiner Ausschnitt aus diesem Selektivitäts-Umsatzverhalten bestimmt werden. Die simulierte Kurve kann auch hier qualitativ die Messpunkte wiedergeben und damit das gewählte Reaktionsmodell bestätigen. Die Simulation zeigte, dass die Umsätze mit den bestimmten kinetischen Parametern selbst bei dem 10-fachen der experimentell möglichen Reaktionszeit von 120 s noch bei weniger als 90 % liegen. Um den Bereich mit Umsätzen kleiner 30 % aufzulösen sind Verweilzeiten kleiner 8 s nötig.

6.1.5. Vergleich der Reaktionsmodelle

Beim Vergleich der beiden Modelle zeigt sich (Abbildung 6.2-13), dass die Anpassung an die Glycerolmesswerte mit beiden Modellen vor allem bei langen Verweilzeiten nicht zufrieden stellend ist. Die Berücksichtigung des Zwischenproduktes 3-Hydroxypropionaldehyd hat auf die Abreaktion des Glycerols keinen Einfluss da bei beiden Modellen keine Gleichgewichtsreaktion Glycerol-Acrolein bzw. Glycerol- 3-Hydroxypropionaldehyd eingesetzt wurde.

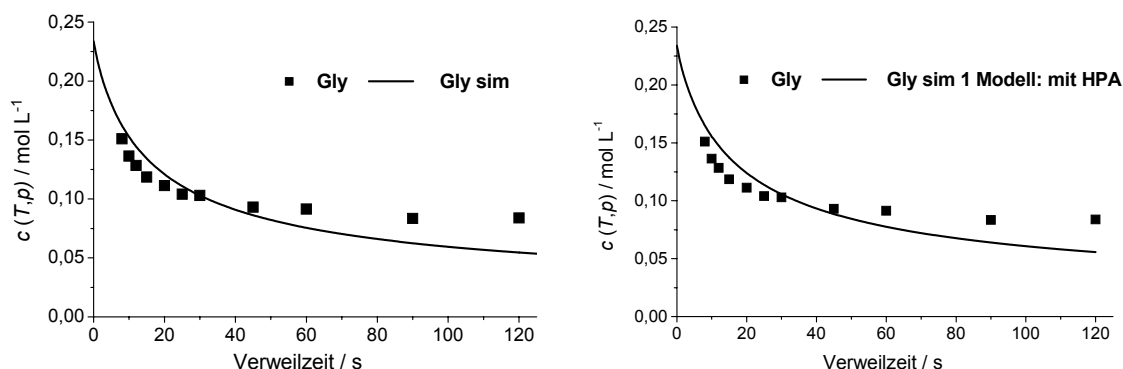


Abbildung 6.2-13: Verlauf der Glycerolkonzentration (simuliert, Messwerte) in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 350°C, 30 MPa: Links (Modell 1 ohne HPA) rechts (Modell 2 mit HPA), Simulationsmethode 1.

Die Anpassung an die Acroleinmesswerte gelingt besser mit dem Reaktionsmodell 2 (Abbildung 6.2-14). Dies war zu erwarten, da der Einsatz der Acroleinbildung im zweiten Modell auf Grund der doppelten Folgereaktion zeitlich später beginnt. Der Einfluss des zusätzlichen Reaktionsschrittes durch das Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd im kurzen Verweilzeitbereich ist jedoch nur gering. Es zeigt sich kein S-förmiger Verlauf bei kurzen Verweilzeiten, wie zu erwarten wäre bei einer doppelten Folgereaktion wenn das erste Folgeprodukt eine gewisse Stabilität unter Reaktionsbedingungen aufweist. Damit wird die Instabilität des Zwischenproduktes 3-Hydroxypropionaldehyd bestätigt.

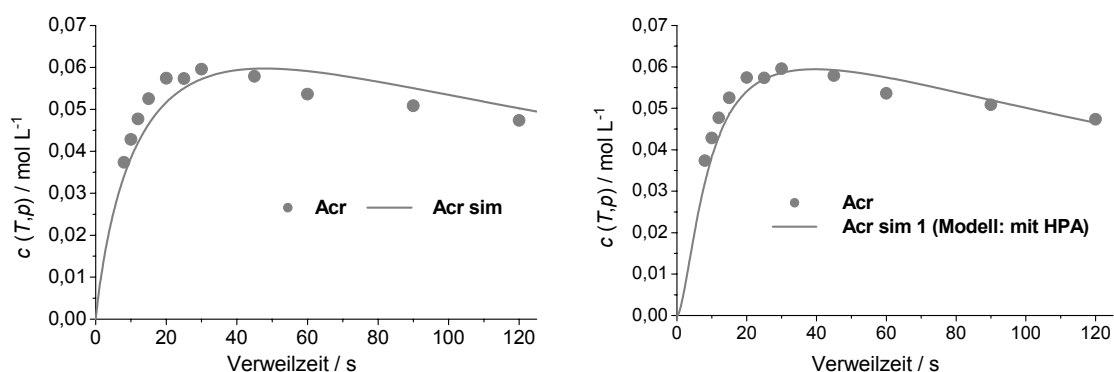


Abbildung 6.2-14: Verlauf der Acroleinkonzentration (simuliert, Messwerte) in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 350 °C, 30 MPa: Links (Modell 1 ohne HPA) rechts (Modell 2 mit HPA), Simulationsmethode 1.

Die stärksten Unterschiede der beiden Modelle zeigt die Anpassung an die Acetaldehydmesswerte. Der S-förmige Verlauf der Simulationskurve für die Konzentration von Acetaldehyd, welches ebenfalls ein Produkt einer sekundären Folgereaktion darstellt, ist hier im Anfangsbereich ausgeprägter. Aber auch im langen Verweilzeitbereich gelingt die

Anpassung mit Modell 2 besser (Abbildung 6.2-15). Die Acetaldehydbildung ist in diesem Modell nicht mehr von der gemessenen Acroleinkonzentration abhängig, und deshalb freier anpassbar.

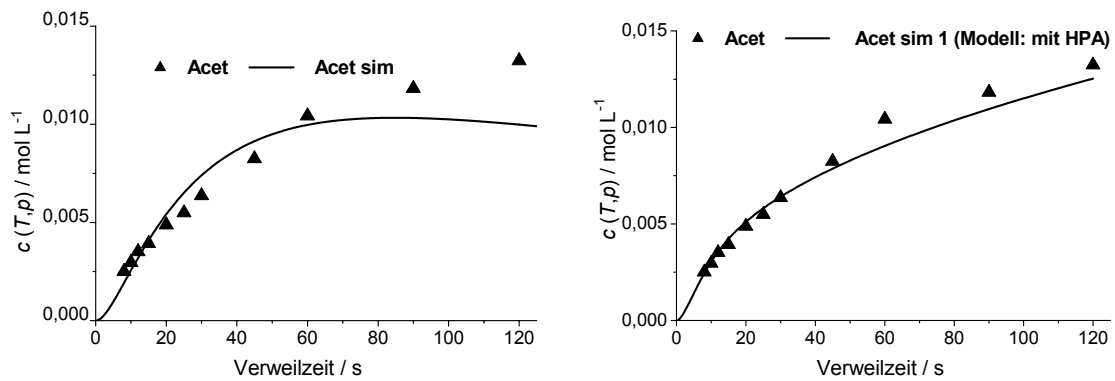
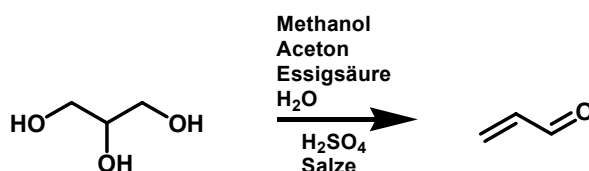


Abbildung 6.2-15: Verlauf der Acetaldehydkonzentration (simuliert, Messwerte) in 50 % Methanol bei 350°C, 30 MPa: Links (Modell 1 ohne HPA) rechts (Modell 2 mit HPA), Simulationsmethode 1.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass das 2. Reaktionsmodell die Konzentrationsverläufe besser wiedergeben kann. Die große Zahl von Modellparametern und die im Vergleich dazu geringe Menge Datenreihen erlaubte jedoch keine vollständige Modellierung des komplexen Reaktionsnetzes. So kann das Reaktionsmodell nur als qualitative Abbildung der experimentellen Ergebnisse gewertet werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dehydratisierung des bei der Biodieselherstellung als Koppelprodukt anfallenden Glycerols zum Zielprodukt Acrolein als industriell relevantes Zwischenprodukt in alternativen Reaktionsmedien untersucht (Schema 6.2-1).



Schema 6.2-1: Schema der in verschiedenen Lösemitteln durchgeführten Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein.

Die Motivation zum Einsatz alternativer Reaktionsmedien bestand in der Optimierung eines in nah- und überkritischem Wasser im Labormaßstab entwickelten Verfahrens, sodass eine kontinuierliche Prozessführung bei hoher Eduktkonzentration möglich ist. Durch eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute der Dehydratisierung von Glycerol in heißen Hochdruckmedien und gleichzeitigem Gewinn von Prozessvorteilen wie Einsparung von Katalysatoren und einer leichteren Auftrennung, könnte ein weiterer Ast einer biobasierten Wertschöpfungskette basierend auf Glycerol als Plattformchemikalie zum technisch wichtigen Zwischenprodukt Acrolein etabliert werden.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den Messungen in den Methanol- und Essigsäure-Wassergemischen im Temperaturbereich zwischen 300 - 400 °C bei Drücken von 25 - 35 MPa, Schwefelsäure als Katalysator und variablen Zusammensetzungen der Reaktionsmedien.

Zur Durchführung der Versuche in den Lösemitteln unter hohem Druck und hoher Temperatur wurden Hochdruckanlagen mit einer variablen Reaktoreinheit und die darin verwendeten kontinuierlich betriebenen Rührkessel aus verschiedenen Materialien geplant und konstruiert. Die Verwendung der nah- und überkritischen Medien stellte dabei zum einen wegen des stark korrosiven Verhaltens, zum anderen wegen der bei den extremen Reaktionsbedingungen auftretenden mechanischen und thermischen Belastungen höchste Ansprüche an die Konstruktionsmaterialien. Zum Einsatz kamen für die Messungen in Aceton, Wasser und Methanol Edelstähle sowie für die Messungen in Essigsäure die korrosionsstabileren Nickel-Basislegierungen *Hastelloy*[®] C-276 und *Inconel*[®]-625.

Durch *experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens* konnte der eingesetzte Rührkesselreaktor als hinreichend idealer kontinuierlicher Rührkessel charakterisiert werden.

Die *Methodenentwicklung* bezüglich der analytischen Erfassung der Reaktionsprodukte ermöglicht durch Kombination von gaschromatographischer, flüssigkeitschromatographischer, MS und NMR–Untersuchungen die Bestimmung der Hauptprodukte. Die HPLC–Analytik diente als universell, für alle Lösemittelgemische einsetzbare Analysenmethode, die auf die große Produktvielfalt und die verschiedenen Matrices anzupassen war.

Das *Umsatz- und Selektivitätsverhalten* der Umsetzung von Glycerol zum Zielprodukt Acrolein mit besonderem Hinblick auf den Einfluss der Reaktionsmedien wurde umfassend untersucht und die reaktionstechnischen Parameter optimiert. Zur Aufklärung der Reaktionsnetze wurden außerdem gezielt Versuche mit anderen Edukten durchgeführt (Acrolein, Triacetin). Die Reaktionsnetze konnten mittels der experimentellen Ergebnisse so in großen Teilen aufgeklärt und durch Simulation (Reaktionsnetz in 50 % Methanol) qualitativ bestätigt werden.

Aus dem Verlauf der Umsatzkurven von Glycerol in allen Reaktionsmedien wurden *Abbaureaktionen der Schwefelsäure* vermutet. Durch Untersuchungen konnten diese Abbaureaktionen der Schwefelsäure einerseits durch Reaktion mit dem Reaktormaterial (Korrosion), andererseits durch Reaktion mit dem Lösemittel Methanol bestätigt und quantifiziert werden.

Zur Aufklärung des Einflusses des Reaktormaterials auf den Abbau der Schwefelsäure und auf die Dehydratisierung von Glycerol in den verschiedenen Reaktionsmedien wurden gleiche Versuchsreihen in Reaktoren unterschiedlichen Materials durchgeführt. Die Abnahme der Säurekonzentration war durch die stärkere Korrosion in Wasser im Edelstahlreaktor größer. In Methanol-Wasser war die Abnahme der Konzentration der Säure hauptsächlich durch Reaktionen mit dem Lösemittel Methanol bestimmt, die unabhängig vom Reaktormaterial ist. Diese Ergebnisse geben Hinweise auf die relevanten Einflussgrößen und Mechanismen, es ist jedoch hier eine tiefere Erforschung der Mechanismen durch gezielte Korrosionsversuche erforderlich.

Es konnte bestätigt werden, dass die Lösemittel gemäß der Erwartung vor allem durch Reaktionen mit dem Glycerol erheblich in die Reaktionsnetze eingreifen und so die Komplexität dieser erhöht wird.

Vor allem in den *Essigsäure-Wassergemischen* lagen die Gleichgewichte bei großem Überschuss an Essigsäure weit auf der Seite der erhaltenen Ester. So ergab sich zwar ein großer Umsatz des Glycerols, dieses stand jedoch nicht mehr für eine Dehydratisierung zu Acrolein zur Verfügung. Die Eliminierung aus den teilveresterten Glycerol-Lösemittel-Produkten gelang nicht in merklichem Maße. Bei den Versuchen in Essigsäure erwies sich darüber hinaus die hohe Korrosion als problematisch.

Bei den Versuchen in den *Methanol-Wassergemischen* konnten höhere Konzentrationen an Glycerol im Eingangstrom als bei dem Verfahren in reinem Wasser eingesetzt werden. In 100 % Methanol konnte die Glycerolkonzentration gegenüber der von einem Prozent in Wasser verzehnfacht werden. Durch die Zumischung der organischen Lösemittel Methanol und Aceton wurde die Löslichkeit der Nebenprodukte verbessert, dies war jedoch mit einem Umsatz- und Selektivitätsverlust gegenüber den Ergebnissen in Wasser verbunden. Auf Grund der in den Methanol-Wassergemischen höheren eingesetzten Konzentration an Glycerol im Eingangsstrom und der nur etwas schlechteren Ausbeuten in gering konzentrierten Methanol-Wassermischungen gegenüber denen in Wasser ergab sich eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute des Acroleins.

Die Ergebnisse der Versuche in den *Aceton-Wassergemischen* waren bezüglich der Abhängigkeiten ähnlich denen in Methanol, es wurden jedoch mehr Nebenprodukte erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Dehydratisierung von Glycerol zum Zielprodukt Acrolein in den untersuchten Lösemittelmischungen zwar durchführen lässt, die erzielten Ausbeuten sowie die maximale Eingangskonzentration von Glycerol jedoch nicht für eine technische Realisierung ausreichen.

Das *Reaktionsnetz der Glyceroldehydratisierung* in den untersuchten Reaktionsmedien ist ein komplexes Netz aus Folge-, Parallel- und Gleichgewichtsreaktionen (vgl. Abbildung 7-1).

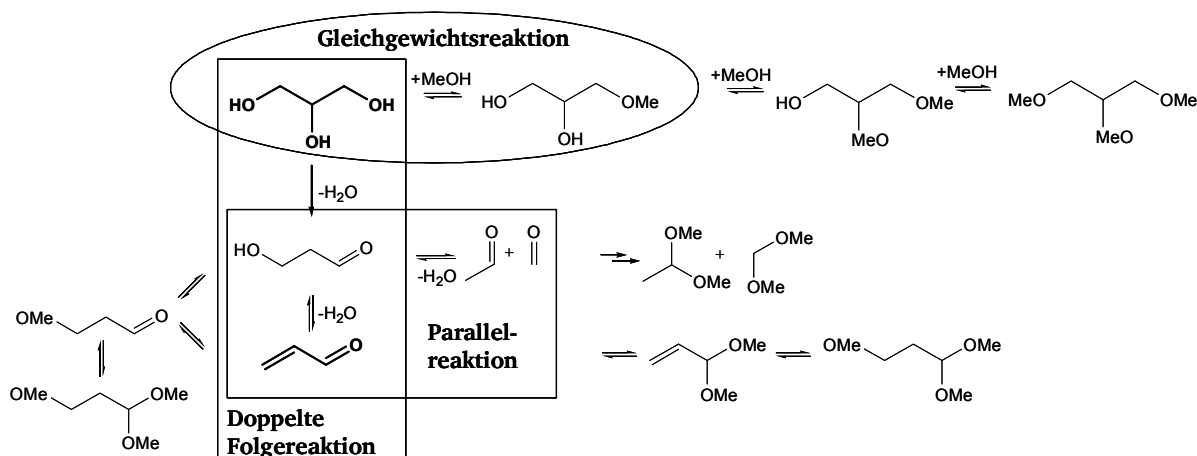


Abbildung 7-1: Reaktionsnetz der Dehydratisierung von Glycerol in Methanol-Wasser.

Dieses Reaktionsnetz wurde durch chemische Reaktionsmodelle mathematisch abgebildet und an die experimentellen Daten angepasst (Simulation und Modelldiskriminierung). Die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Abreaktionen der Schwefelsäure unter Reaktionsbedingungen konnten ebenfalls in das Reaktionsnetz aufgenommen werden. Für die Dehydratisierung von Glycerol in 50 % Methanol wurden, wo möglich, k -Werte und Aktivierungsenergien bestimmt. Das für die Dehydratisierung von Glycerol in 50 % (g g^{-1}) Methanol-Wasser vorgeschlagene Reaktionsmodell konnte so durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse qualitativ bestätigt werden.

Eine *Bewertung des Anwendungspotentials* der verwendeten Lösemittel führt dazu, dass von Essigsäure wegen der starken Korrosion und der erhöhten Nebenproduktbildung abzuraten ist. Aceton als Lösemittel verhielt sich ähnlich wie Methanol, es wurden jedoch auch hier viele Nebenprodukte gebildet, sodass der Einsatz von Aceton als Lösemittel für eine polare Reaktion ebenfalls nicht empfohlen werden kann. Im Falle des Methanols wird für die Auswahl als Lösemittel die Polarität der auftretenden Zwischenprodukte, Übergangszustände und Endprodukte als entscheidend angesehen. Für Dehydratisierungen stellen die Methanol-Wassermischungen eine variable Alternative dar. Für Reaktionen mit weniger polaren Edukten, Produkten oder Zwischenstufen könnte sich nah- und überkritisches Methanol als gute Alternative zu Wasser darstellen. Ebenso sinnvoll erscheint der Einsatz von nah- und überkritischem Methanol, wenn die Reaktion mit dem Lösemittel ausdrücklich gewünscht ist, wie z. B. bei der Biodieselherstellung in überkritischem Methanol.

Im Zusammenhang mit der *Biodieselherstellung* [Kus-2001] in überkritischem Methanol ergibt sich ein weiterer interessanter Forschungsansatz. Rohglycerin als Koppelprodukt der konventionellen Biodieselherstellung enthält große Mengen an Verunreinigungen wie Methanol, Salze und Seifen. Für selektive katalytische Weiterverarbeitungswege des Glycerols ist es unerlässlich, diese Verunreinigungen kostenintensiv zu entfernen. Das Rohglycerin aus der Biodieselherstellung in überkritischem Methanol, welches nur Methanol enthält, könnte durch die in dieser Arbeit vorgestellten Umwandlungen direkt in Methanol weiter zu Acrolein umgesetzt werden. Eine Kopplung der Biodieselherstellung in überkritischem Methanol mit direkt nach geschalteter Dehydratisierung des Glycerols zu Acrolein könnte als Gesamtverfahren durch Synergieeffekte vor allem im Hinblick auf eine Wärmekopplung zur Senkung des Energiebedarfs und die doppelte Katalysatoreinsparung für eine technische Anwendung interessant sein.

In Zukunft soll die Reaktionsführung so modifiziert werden, dass das *in situ* gebildete Acrolein durch andere Reaktionen direkt abgefangen wird. Dafür eignet sich zum Beispiel die Skraupsche Chinolinsynthese mit Anilin, die Bildung von Pyridin und 3-Picolin mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen sowie *Diels-Alder*-Reaktionen.

Für zukünftige Forschungsaufgaben sind Korrosionsphänomene und Stabilitäten von Katalysatoren (z. B. Säuren) unter Reaktionsbedingungen in die Untersuchungen schematisch mit einzubeziehen.

Weiterer Forschungsbedarf liegt in der Bestimmung allgemeiner physikalischer Daten binärer Lösemittel-Wassergemische, um die Einflüsse dieser physikalischen Parameter besser vorhersagen und erklären zu können.

8. Literaturverzeichnis

- Aki-2001 N. Akiya, P. E. Savage, Roles of water for chemical reactions in high-temperature water, *Chem. Rev.* 102(8) (2002) 2725-2750.
- Ani-2003 V. I. Anikeev, A. Ermakova, The influence of the density of supercritical water on the rate constant for the dehydration of isopropanol, *Russ. J. Phys. Chem.* 77(2) (2003) 211-214.
- Ant-1985a M. J. Antal, W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. T. Raissi, D. G. M. Anderson, Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 8 (1-4) (1985) 291-303.
- Ant-1985b M. J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, Heterolysis and homolysis in supercritical water, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 30(3) (1985) 78-87.
- Ant-1987a M. J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, J. C. Roy, Heterolysis and homolysis in supercritical water, *ACS Symp. Ser.* 329 (1987) 77-86.
- Ant-1987b M. J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, S. Ramayya, Catalyzed und uncatalyzed conversion of cellulose biopolymer model compounds to chemical feedstocks in supercritical solvents, *Energy from Biomass and Wastes* 10 (1987) 865-877.
- Ant-1989 M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical Water, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4596-4602.
- Ant-1990b M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, Kinetic studies of the reactions of ketones and aldoses in water under high temperature 2. Four-carbon model compounds for the reaction of sugars in water at high temperature, *Carbohydr. Res.* 199(1) (1990) 111-115.
- Ara-2002 Y. Arai, T. Sako, Y. Yakebashi, Supercritical fluids: intermolecular interactions, physical properties and new applications, Springer, Berlin 2002.
- Arp-2007 H. J. Arpe, Industrielle organische Chemie, Wiley VCH GmbH u. Co KGaA, Weinheim 2007.
- Asa-1998 N. Asahi, Y. Nakamura, Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol, up to the supercritical region, *J. Chem. Phys.* 109(22) (1998) 9879-9887.
- Bae-2002 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Wiley-VCH Verlag GmbH, 3. Auflage, Weinheim 2002.
- Bai-1998 S. Bai and C. R. Yonker, Pressure and temperature effects on the hydrogen-bond structures of liquid and supercritical fluid methanol, *J. Phys. Chem. A* 102(45) (1998) 8641-8647.

-
- Bal-1996 P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky, Molecular dynamic simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water, 1. Ion Solvation, *J. Phys. Chem.* 100(7) (1996) 2706-2715.
- Baz-2004 A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, J. W. Magee, E.A. Bazaev, A. E. Ramazanova, A. A. Abdurashidova, PVTx Measurements for a H₂O + methanol mixture in the subcritical and supercritical regions, *Int. J. Thermophys.* 25(3) (2004) 805-838.
- Baz-2007 A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, E. A. Bazaev, A. E. Ramazanova, A. A. Abdurashidova, PVT-Measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions, *J. Supercrit. Fluids* 41(2) (2007) 217-226.
- Beh-2008 A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Improved utilisation of renewable resources, new important derivatives of glycerol, *Green Chem.* 10(1) (2008) 13-30
- Ber-2001 A. Bertucco, G. Vetter, High pressure technology, fundamentals and applications, Industrial Chemistry Library, Elsevier, Amsterdam 2001.
- Bic-2005 M. Bicker, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide – 5-Hydroxymethylfurfural und Milchsäure, *Dissertation*, TU Darmstadt 2005.
- Boe-2004 M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, Hydrogen bond driven chemical reactions: Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam in supercritical water, *J. Am. Chem. Soc.* 126(20) (2004) 6280-6286.
- Bub-2005 G. Bub, J. Mosler, A. Sabbagh; F.-F. Kuppinger, G. Stochniol, J. Sauer J. Leistner, G. Latoschinski, T. Schwaertzke, Herstellung von Acrolein, Acrylsäure und wasserabsorbierenden Polygebilden aus Glycerin, Stockhausen GmbH, 2005, DE 102005028624.
- Büh-2000 W. Bühler, Modellierung des Reaktionsverhaltens von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser, *Dissertation*, Universität Heidelberg 2000.
- Büh-2002 W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 22(1) (2002) 37-53.
- Bul-1999 D. S. Bulgarevich, T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, M. Uesugi and M. Kato, Microscopic solvent structure of subcritical and supercritical methanol from ultraviolet/visible absorption and fluorescence spectroscopies, *J. Chem. Phys.* 111(9) (1999), 4239-4250.
- Bul-2002 D. S. Bulgarevicha, K. Otake, T. Sako, T. Sugeta, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, D. Shintani, A. Negishi, C. Tsurumi, Hydrogen bonding in supercritical methanol studied by infrared spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 116(5) (2002) 1995-3003.
- Bur-1935 R. Burns, J. T. Jones, P. D. Ritchie, Studies in Pyrolysis. Part I. The Pyrolysis of Derivatives of α -Acetoxypropionic Acid, and Related Substances, *J. Chem. Soc.* (1935), 400-406.

-
- Cal-2001 C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary, C. M. Hadad, Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phase: Effects of level of theory, basis, set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems, *J. Am. Chem. Soc.* 123(47) (2001) 11743-11754.
- Cha-1999 M. Chalaris, J. Samios, Hydrogen bonding in supercritical methanol. A molecular dynamics investigation, *J. Phys. Chem. B* 103(7) (1999) 1161-1166.
- Cha-2007a S.-H. Chai, H.-P. Wang, B.-Qu. Xu, Sustainable production of acrolein, investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, *Green Chem.* 9(10) (2007) 1130-1136.
- Cha-2007b S.-H. Chai, H.-P. Wang, B.-Qu. Xu, Sustainable production of Acrolein: Gas-Phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅, *J. Catal.* 250(2) (2007) 342-349
- Che-1994 X. Chen, R. M. Izatt, and J. L. Oscarson, Thermodynamic Data for Ligand Interaction with Protons and Metal Ions in Aqueous Solutions at High Temperatures, *Chem. Rev.* 94(2) (1994) 467.
- Chi-2006 C. W.-Chui, M. A. Dasari, G. J. Suppes, Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation, *AIChE J.* 52(10) (2006) 3543-3585.
- Cor-2007 A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* (Washington DC, US) 107(6) (2007) 2411-2502.
- Cor-2008 A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *J. Catal.* 257(1) (2008) 163-171.
- Dai-2004 Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaya, Catalytic dehydration of propylene glykol with salts in near-critical water, *Appl. Catal. A* 258(2) (2004) 189-193.
- Dub-2006a J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Holderich, Preparation of acrolein comprises dehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen, with a quantity far from the explosive range at any point of installation, Arkema SA, 2006, FR 2 882 052.
- Dub-2006b J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Holderich, J. Kervennal, Preparation of an acrolein comprises dehydration of glycerol in gas phase, in the presence of a solid, strong acid catalyst, Arkema SA, 2006, FR 2 882 053.
- Ebu-1999 T. Ebukuro, A. Takami, Y. Oshima, S. Koda, Raman spectroscopic studies on hydrogen bonding in methanol and methanol/water mixtures under high temperature and pressure, *J. Supercrit. Fluids* 15(1) (1999) 73-78.
- Fit-1995 E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie – Einführung in die chemische Reaktionstechnik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995.
- Fra-1979 E. U. Franck, R. Deul, Dielectric behaviour of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66 (1978-1979) 191-198.

-
-
- Fra-1981 W. L. Marshall, E. U Franck, Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10000 bar, New international formulation and its background, *J. Phys. Chem. Ref Data* 10(2) (1981) 295-304.
- Gen-2003 M. Genta, R. Uehara, F. Yano, Y. Kondo, Development of chemical recycling process for post-consumer PET bottles by methanolysis in supercritical methanol, *Proceeding of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, 28-30 April 2003*, Versailles (France), 1381-1386.
- Haa-1984 C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/ NRC Steam Tables*, Washington DC, Hemisphere Publishing 1984.
- Haa-2006 M. J. Haas, A. J. McAloon, W. C. Yee, T. A. Foglia, A process model to estimate biodiesel production cost, *Bioresour. Technol.* 97(4) (2006) 671-678.
- Hal-1951 R. H. Hall, E. S Stern, Acid-catalysed hydration of acraldehyde, kinetics of the reaction and isolation of *p*-Hydroxypropaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* (1950), 490-498.
- Hen-2004 W. Henk, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt 2004.
- Hir-2007 T. Hirth, Vortrag: Biobasierte Produkte - Nachwachsende Rohstoffe als Ersatz fürs Erdöl? Fraunhofer Institut für chemische Technologie, Pfingsttal, (10.03.2007) http://grundschule.bildung-rp.de/fileadmin/user_upload/grundschule.bildung-rp.de/Downloads/Naturwissenschaftliches_Lernen/nachwachsende_Rohstoffe.pdf
- Hof-1998 M. Hoffmann, M. S. Conradi, Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol?, *J. Phys. Chem. B* 102(1) (1998) 263-271.
- Hoy-1951 E. H. Hoyt, T. H. Manninen, Production of acrolein from glycerol, US Ind. Chemicals Inc., 1951, US 2558 520.
- Hun-2004 S. E. Hunter, P. E. Savage, Recent advances in acid- and base- catalyzed organic synthesis in high-temperature water, *Chem. Eng. Sci.* 59(22-23) (2004) 4903-4909.
- Hun-2007 C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, *Green Chem.* 9(9) (2007) 927-934.
- Hwa-1999 G. C. Hwang, B. K. Kim, S. Y. Bae, S. C. Yi, H. Kumazawa, Degradation of polystyrene in supercritical acetone, *J. Ind. Eng. Chem.* 5(2) (1999) 150-154.
- Iku-1999 Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Nichtkatalysierte organische Synthese in überkritischem Wasser: bemerkenswertes Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes, *Angew. Chem.* 111(19) (1999) 3087-3091.

-
-
- Jun-1991 E. Jungermann ed. by, N. O. V. Sonntag (Herausgeber), Glycerine - A key cosmetic ingredient, New York, Verlag Dekker **1991**.
- Jun-2005 M. Jung, Untersuchungen zur Dehydratisierung und zur Pinacolumlagerung von Diolen in heißem Hochdruckwasser, *Dissertation*, TU Darmstadt **2005**.
- Kli-2006 D. Klingler, Energetische Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt **2006**.
- Kra-1998 P. Krammer, Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt **1998**.
- Kra-2000 P. Krammer, H. Vogel, Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water *J. Supercrit. Fluids* 16(3) (**2000**) 189-2006.
- Kri-1998a P. Kritzer, Die Korrosion der Nickelbasis Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen, Einfluss der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1998**.
- Kri-1998b P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of alloy 625 in high temperature high-pressure sulfate solutions, *Corrosion (Houston, TX, U. S.)* 54(9) (**1998**) 689-699.
- Kri-1999 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes, *J. Supercrit. Fluids* 15(3) (**1999**) 205-227.
- Kri-2000 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Review of the Corrosion of Nickel-Based Alloys and Stainless steels in strongly oxidizing pressurized high temperature solutions at subcritical and supercritical temperatures, *Corrosion (Houston, TX, U. S.)* 56(11) (**2000**) 1093-1104.
- Kri-2004 P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. Supercrit. Fluids* 29(1) (**2004**) 1-29.
- Kru-2001 Reaktionen in nah und überkritischem Wasser, *Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe* 33(1) (**2001**) 59-70.
- Kru-2005 A. Kruse, E. Dinjus, Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: the role of the catalysed Water-Gas Shift Reaction, *Z. Phys. Chem.* 219(3) (**2005**) 341-366.
- Kru-2007 A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions, *J. Supercrit. Fluids* 41(3) (**2007**) 361-379.
- Kru-2008 A. Kruse, H. Vogel, Heterogene Katalyse in überkritischen Medien: 2. Nah- und überkritisches Wasser, *Chem. Ing. Tech.* 80(5) (**2008**) 567-572.

-
-
- Kus-2001 D. Kusdiana, S. Saka, Kinetics of transesterifications in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 80(5) (2001) 693-698.
- Log-1997 S. R. Logan, Grundlagen der chemischen Kinetik, VCH Wiley, Weinheim 1997.
- Mad-2004 G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar, Synthesis of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel* 83(14-15) (2004) 2029-2033.
- Mar-1966 W. E. Marshall, E. V. Jones, Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350 °C. Evaluates from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions, *J. Phys. Chem.* 70(12) (1966) 4028-4040.
- Mar-1981 W. L. Marshall, E. U. Franck, Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars. New International Formulation and its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10(2) (1981) 295.
- Mat-1997 N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, NMR Study of water structure in super and subcritical conditions, *Phys. Rev. Lett.* 78(22) (1997) 2573.
- Mic-2008 G. Michalik, *Dissertation* (in Arbeit), TU Darmstadt 2008.
- Min-2006 E. Minami, S. Saka, Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel* 85(17-18) (2006) 2479-2483.
- Miy-2006 T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *J. Catal.* 240(2) (2006) 213-221.
- Mül-1998 E. Müller-Erlwein, Chemische Reaktionstechnik, Teubner, Leipzig 1998.
- Nag-2004 Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara, Hot water induces an acid-catalyzed reaction in its undissociated form, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77(4) (2004) 691-697.
- Nar-1989 R. Narayan, M. J. Antal, Kinetic elucidation of the acid-catalyzed mechanism of 1-propanol dehydration in supercritical water, *ACS Symp. Ser.* 406 (1989) 226-241.
- Nar-1990 R. Narayan, M. J. Antal, Influence of Pressure on the acid-catalyzed rate-constant for 1-propanol dehydration in supercritical water, *J. Am. Chem. Soc.* 112(5) (1990) 1927-1931.
- Neh-1994 A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, Process for the production of acrolein, Degussa 1994, DE 4238493, US 5387720.
- Nim-2006 M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, D. K. Johnson, Mechanisms of glycerol dehydration, *J. Phys. Chem. A.* 110(18) (2006) 6145-6156.
- Nis-2005 NIST Chemistry WebBook, *NIST Standard Reference Database Number 69*, June 2005 Release, 2005, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

-
- Osc-1988 J. L. Oscarson, R. M. Izatt, P. R. Brown, S. Gillespie, J. J. Christensen, Thermodynamic quantities for the interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in aqueous solution from 150 to 320 °C, *J. Solution Chem.* 17(9) (1988) 841-863.
- Ott-2005 L. Ott, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von Nah- und überkritischem Wasser – Homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen zu Aldehyden, *Dissertation*, TU Darmstadt 2005.
- Ott-2006a L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, *Green Chem.* 8(2) (2006) 214-220.
- Ott-2006b L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, Influence of salts on the dehydration of several biomass derived polyols in sub and supercritical water, *J. Supercrit. fluids* 38(1) (2006) 80-93.
- Pag-2007 M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From Glycerol to value added products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(24) (2007) 4434-4440.
- Per-1992 M. Perrut, 4th World Congr. Chem. Eng., Dechema, Frankfurt a. M., 1992, 972-990.
- Pil-1975 V. Pilz, Phasengleichgewichte bei hohen Drücken, *Verfahrenstechnik* 9(6) (1975) 280-284.
- Pol-2007 N. G. Polikhronidi, I. M. Abdulagatov, G. V. Stepanov, R.G. Batyrova, Isochoric heat capacity measurements for $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ mixture in near critical and supercritical regions, *Fluid Phase Equilib.* 252(1-2) (2007) 33-46.
- Qui-1965 A. S. Quist, W. L. Marshall, H. R. Jolley, Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. II. The conductances and ionization constants of sulfuric acid-water solutions from 0 to 800° and at pressures up to 4000 bar, *J. Phys. Chem.* 69(8) (1965) 2726-2735.
- Ram-1987 S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water, *Fuel* 66(10) (1987) 1364-1371.
- Rei-1998 C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, Wiley VCH, Weinheim 1998.
- Sak-2001 S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80(2) (2001) 225-231.
- Sat-2007 E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, *Catal. Commun.* 8(9) (2007) 1349-1353.
- Sch-1930 Schering Kahlbaum AG, Procédé de fabrication d'acroléine, 1930, FR 695 931.

-
- Sch-1950 H. Schulz, H. Wagner, Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins, *Angew. Chem.* 62(5) (1950) 105-132.
- Sch-1994 G. M. Schneider, Applications of fluid mixtures and supercritical solvents: A survey in supercritical fluids, Kluwer Academic Publishers, 1994, 739-759.
- Seb-2002 D. Sebastiani, M. Parinello, Ab initio study of NMR of water under normal and supercritical conditions, *Chem. Phys. Chem.* 3(8) (2002) 675-679.
- Smi-1942 L. T. Smith, C. H. Fisher, W. P. Ratchford and M. L. Fine, Pyrolysis of lactic acid derivatives, Conversion of methyl - α -acetoxypionate to methylacrylate, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 473-479.
- Smi-1975 C. W. Smith und seine Autorengruppe der Shell Entwicklungsges. Und der Shell-Chemie-ges. bearb. von J. Dehnert, übersetzt H. Brenner, *Acrolein*, Heidelberg, Hüthig 1975.
- Soa-2006 R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumestic, Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45(24) (2006), 3982-3985.
- Ste-1983 Y. S. Stein, M. J. Antal, A study of the gas phase pyrolysis of glycerol, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 4(4) (1983) 283-296.
- Str-1983 W. B. Streett, Phase equilibria in fluid and solid mixtures at high pressure, in: Chemical Engineering at supercritical fluid conditions (M. E. Paulaitis, Hrsg.), Ann Arbor Science 1983.
- Sue-2003 K. Sue, T. Usami, K. Arai, Determination of acetic acid dissociation constants to 400°C and 32 MPa by potentiometric pH measurements, *J. Chem. Eng. Data* 48(4) (2003) 1081-1084.
- Sue-2004 K. Sue, K. Arai, Specific behavior of acid-base and neutralization reactions in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 28(1) (2004) 57-68.
- Sun-1995 T. Sun, D. Ly, A. S. Teja, Densities of acetic acid + water mixtures at high temperatures and concentrations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(4) (1995) 1327-1331.
- Tak-2004 Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Sugeta, K. Otake, Acetone hydration in supercritical water: ¹³C-NMR spectroscopy and Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* 120(13) (2004) 6100-6110.
- Tak-2008 Y. Takebayashi, H. Hotta, A. Shono, S. Yoda, T. Furuya, K. Otake, Non-catalytic *ortho*-selective methylation of phenol in supercritical methanol: the mechanism and acid/base effect, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(3) (2008) 704-709.
- Tay-2001 J. D. Taylor, J. I. Steinfeld, J. I. Tester, Experimental measurement of the rate of methyl *tert*-butyl ether hydrolysis in sub- and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(1) (2001) 67-74.

-
- Tes-1998 J. W. Tester, A. Marrone, M. M. DiPippo, K. Sako, M. T. Reagan, T. Arias, W. A. Peters, Chemical reaction and phase equilibria of model halocarbons and salts in sub and supercritical water (200-300 bar, 100-600 °c), *J. Supercrit. Fluids* 13(1-3) (1998) 225.
- Tha-2000 A. Thayer, Challenges of a biobased economy, *Chem. Eng. News* 78(22) (2000) 40.
- Uem-1980 M. Uematsu, E. U. Franck, Static dielectric constant of water and steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1980) Volume Date 4 (1981) 1291-1306.
- Ufo-2005 Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V., 2005, <http://www.ufop.de/>
- Ull-2007 Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, *glycerol, acrolein and methacrolein*, by John Wiley & Sons, Inc 2007.
- VanK-1980 P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 298 A (1980) 495-540.
- Vog-2000 H. Vogel, *Verfahrensentwicklung*, VCH-Verlag Weinheim/New York 2002.
- Wan-2000 R. Wandeler, A. Baiker, Supercritical fluids - opportunities in heterogeneous catalysis, *Cattech.* 4(1) (2000) 34-50.
- Wat-2007 M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water, *Biores. Technol.* 98(6) (2007) 1285-1290.
- Wei-1996 H. Weingärtner, *Water as a Solvent*, *Ullmanns's Encyclopedia of industrial Chemistry*, 5. Aufl., A 28, Weinheim, VCH-Verlag 1996.
- Wei-2005 H. Weingärtner, E. U. Franck, Überkritisches Wasser als Lösungsmittel, *Angew. Chem.* 117(18) (2005) 2730-2752.
- Whi-2007 J. Whittal, K. McClean, Green Chemistry, the glycerol challenge, *Speciality Chemicals Magazine*, Juli/August 2007, 42-43.
- Xia-1996 T. Xiang, K. P. Johnston, Spectroscopic measurement of pH in aqueous sulfuric acid and ammonia from sub- to supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(12) (1996) 4788-4795.
- Xu-1990 X. Xu, C.P. DeAlmeida, M.J. Antal, Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of Ethanol in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* 3(4) (1990) 228-232.
- Xu-1991 X. Xu, C. P. DeAlmeida, M. J. Antal, Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Formation of Ethylene and Diethyl Ether from Ethanol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(7) (1991) 1478-1485.
- Xu-1994 X. Xu, M. J. Antal Jr., Kinetics and mechanism of isobutene formation from *t*-butanol in hot liquid water, *AlChE J.* 40(9) (1994) 1524-1534.

-
- Xu-1997 X. Xu, M. J. Antal Jr., D. G. M. Anderson, Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of *tert*-butyl alcohol in hot compressed liquid water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1) (1997) 23-41.
- Yam-2000 T. Yamaguchia, C. J. Benmore, A. K. Soper, The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis, *J. Chem. Phys.* 112(20) (2000) 8976-8977.
- Zho-2008 C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. (Max) Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 37(3) (2008) 527-549.
- Zip-2005 A. Zipp, Desaktivierungskinetik der heterogen katalysierten Metathese von 1-Buten an Rheniumoxid auf Aluminiumoxid, *Dissertation*, TU-Darmstadt 2005.

9. Anhang

9.1. Abkürzungen

Folgende Abkürzungen werden im Text sowie in den Tabellen und Abbildungen verwendet:

Exponenten und Indices

# bzw. [‡]	aktivierter Komplex
ges.	gesamt
K, C	kritisch (<i>critical</i>)
max.	maximal
n	Reaktionsordnung bzw. Molekularität
r	reaktionsspezifisch bzw. reduziert
solv.	solvatisiert
S	Säure
W	Wasser

Abkürzungen

Acet	Acetaldehyd
AcOH	Essigsäure
Acr	Acrolein
AISI	American iron and steel institute (Abkürzung zur Bezeichnung für Stähle)
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel (<i>continuously stirred tank reactor</i>)
d	Dublett
E_1	unimolekulare Eliminierung
E_2	bimolekulare Eliminierung
EHS	environmental health safety
FA	Formaldehyd
FID	Flammenionisationsdetektor
FP	Folgeprodukte
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
Gly	Glycerin /ol
HBB	Wasserstoffbrückenbindungen
HP	Hauptprodukt
HPA	3-Hydroxypropionaldehyd
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
jato	Jahrestonne (Produktion) (t a^{-1})

K	Kesselzahl
KET	Keto-Enol Tautomerie
KP	kritischer Punkt
konst.	konstant
LCA	life cycle assessment
LM	Lösemittel
m	Multiplett
M	Metall
MeOH	Methanol
MEK	Methylethylketon
Mio.	Millionen
MME	Glycerolmonomethylether
MS	Massenspektrometrie
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nebenprodukt
OKEP	oberer kritischer Endunkt
PFR	idealer Strömungsrohrreaktor (<i>plug-flow reactor</i>)
ppm	parts per million (10^{-6})
<i>prim.</i>	primär
RO	Reaktionsordnung
<i>sek.</i>	sekundär
<i>sc</i>	überkritisches (z. B. <i>sc</i> MeOH, <i>sc</i> Aceton, <i>sc</i> H ₂ O)
SCF	überkritisches Fluid (<i>supercritical fluid</i>)
SCW	überkritisches Wasser (<i>supercritical water</i>)
SCWO	engl. supercritical water oxidation
SR	Säure
<i>STP</i>	Standardbedingungen (<i>standard temperature and pressure</i>), 25 °C und 0,1 MPa
SS	stainless steel
t	Triplett
UKEP	unterer kritischer Endpunkt
UV-VIS	ultraviolett-sichtbar (<i>visibel</i>)
VWZ	Verweilzeit
TRC	wiedergefundener Kohlenstoff (total recovered carbon) %

Lateinisches Alphabet

		Einheit
A	Ausbeute bzw. Stoßfaktor, präexponentieller Faktor	% bzw. s ⁻¹
a,b	Reaktionsordnung	—
Bo	Bodensteinzahl	—
c	Stoffmengenkonzentration	(m)mol L ⁻¹

$c(T,p)$	(dichte-) korrigierte Stoffmengenkonzentration	$(\text{m})\text{mol L}^{-1}$
c_0	Standardkonzentration	1 mol L^{-1}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
d_f	Filmdicke der stationären Phase der GC-Säule	μm
$D_{i,a}$	Durchmesser (innen, außen)	cm bzw. Zoll
E	Verweilzeitverteilung	min^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
F	Verweilzeitsummenfunktion	—
h	Plancksches Wirkungsquantum = $6,62607 \cdot 10^{-34}$	J s
I	Ionenstärke	—
J	Kopplungskonstante	Hz
k	Geschwindigkeitskonstante	$(\text{mol L}^{-1})^{1-n}$
K	Dissoziationskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante	$\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}$ bzw. $\text{mol}^2 \text{ kg}^{-2}$
k_B	Boltzmann-Konstante = $1,3806505 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
H_0	Hammet Azidität	—
L	Länge	mm
m	Masse	kg
M	Molmasse	kg mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	MPa
p_K	kritischer Druck	MPa
$\text{p}K_W$	negativer dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser	—
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
R	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
RI	Brechungsindex (<i>refractive index</i>)	—
S	Selektivität	%
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder K
T_K	kritische Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
u	lineare Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
U	Umsatz	%
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\Delta V^{\#}$	molares Aktivierungsvolumen	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen	cm^3
x	Stoffmengenanteil	mol mol^{-1}
$\Delta G^{\#}$	freie Aktivierungsenthalpie	kJ mol^{-1}
$\Delta H^{\#}$	Aktivierungsenthalpie	kJ mol^{-1}
$\Delta S^{\#}$	Aktivierungsentropie	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Griechisches Alphabet

		Einheit
γ	Aktivitätskoeffizient	—
δ	chemische Verschiebung	ppm
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	—
η	dynamische Viskosität	Pa s
θ	t/τ (dimensionslose Variable)	—
λ	Wellenlänge	nm
κ	Transmissionskoeffizient	—
μ	Dipolmoment	C m
ν	stöchiometrischer Koeffizient	—
ρ	spezifische Dichte	kg L ⁻¹ bzw. g cm ³
τ	Verweilzeit	s

9.2. Chemikalien

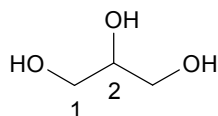
Liste der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	CAS- Nummer	Reinheit / Gehalt	Hersteller
Acetaldehyd	75-07-0	99,5 %	Acros
Aceton	67-64-1	technisch	
Acrolein	107-02-8	92 %	BASF
Acroleindimethylacetal	6044-68-4	96	
Diacetin	25395-31-7	Mischung	Acros
Diethoxyethan	534-15-6	99,5 %	Acros
Dimethoxyethan	109-87-5	95 %	Acros
Essigsäure	64-19-7	technisch	
Eisensulfat-Heptahydrat FeSO ₄ · 7 H ₂ O	7782-63-0	99 %	Acros
Essigsäure	64-19-7	technisch	
Formaldehyd stab. mit 10 - 15 % MeOH	50-00-0	37 %	Acros
Glycerol	56-81-5	99 %	
Glycerinformal	4740-78-7	99 %	Acros
Hydroxyaceton	116-09-6		
Kationenaustauscher <i>Amberlite IR-120 H⁺</i>	78922-04-0	16 – 45 mesh	Fluka
Kupfersulfat-Pentahydrat CuSO ₄ · 5 H ₂ O	7758-99-8	99 %	Merck
Methanol	67-56-1	technisch	BASF
3-Methoxy-1,2-propandiol	623-39-2	98 %	Acros

Nickelsulfat-Hexahydrat $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10101-97-0	99 %	Acros
Propionaldehyd	123-38-6	97 %	Acros
Schwefelsäure <i>Titrisol</i> ® zur Maßanalyse	7664-93-9	für 1N Lösung	Baker
Solketal (Glycerin + Aceton)	100-79-8	97 %	Acros
Triacetin (Acetin)	102-76-1	99 %	Acros
Trimethoxypropan	14315-97-0	99 %	Acros
Zinkacetat-Dihydrat	557-34-6	99,5	Merck
Zinksulfat-Heptahydrat $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	7446-20-0	99 %	Aldrich

Anhang: A Analytik

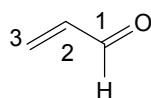
NMR Daten: Bruker DRX-500



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 3.46 (dd, 2H, 1- H_a), 3.55 (dd, 2H, 1- H_b), 3.68 (m, 1H, 2-H) ppm.

$^2J_{1\text{Ha},1\text{Hb}}$ = 11.7 Hz; $^3J_{1\text{Ha},2\text{H}}$ = 6.5 Hz; $^3J_{1\text{Hb},2\text{H}}$ = 4.4 Hz.

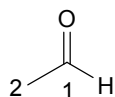
$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 63.0 (C-1), 72.5 (C-2).



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 6.36 (ddd, 1H, 2-H) 6.44 (dd, 1H, 3- H_{cis}), 6.58 (dd, 1H, 3- H_{trans}), 9.52 (d, 1H, 1-H) ppm.

$^2J_{3\text{Hcis},3\text{Htrans}}$ = 1 Hz; $^3J_{3\text{Hcis},2\text{H}}$ = 17.2 Hz; $^3J_{3\text{Htrans},2\text{H}}$ = 9.9 Hz; $^3J_{1\text{H},2\text{H}}$ = 8 Hz.

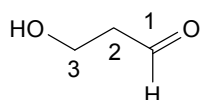
$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 137.8 (C-2), 142.1 (C-3), 199.5 (C-1).



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 2.15 (d, 3H, 2-H), 9.58 (q, 1H, 1-H) ppm.

$^3J_{1\text{H},2\text{H}}$ = 2.7 Hz.

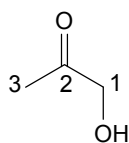
$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 30.5 (C-2), 207.2 (C-1).



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 2.57 (td, 2H, 2-H), 3.75 (t, 2H, 3-H), 9.53 (t, 1H, 1-H) ppm.

$^3J_{1H,2H} = 1.6 \text{ Hz}$; $^3J_{2H,3H} = 5.8 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] $\delta = 45.9$ (C-2), 58.3 (C-3), 206.8 (C-1).



$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] $\delta = 23.6$ (C-3), 82.3 (C-1).

GC-MS Daten: Finnigan MAT

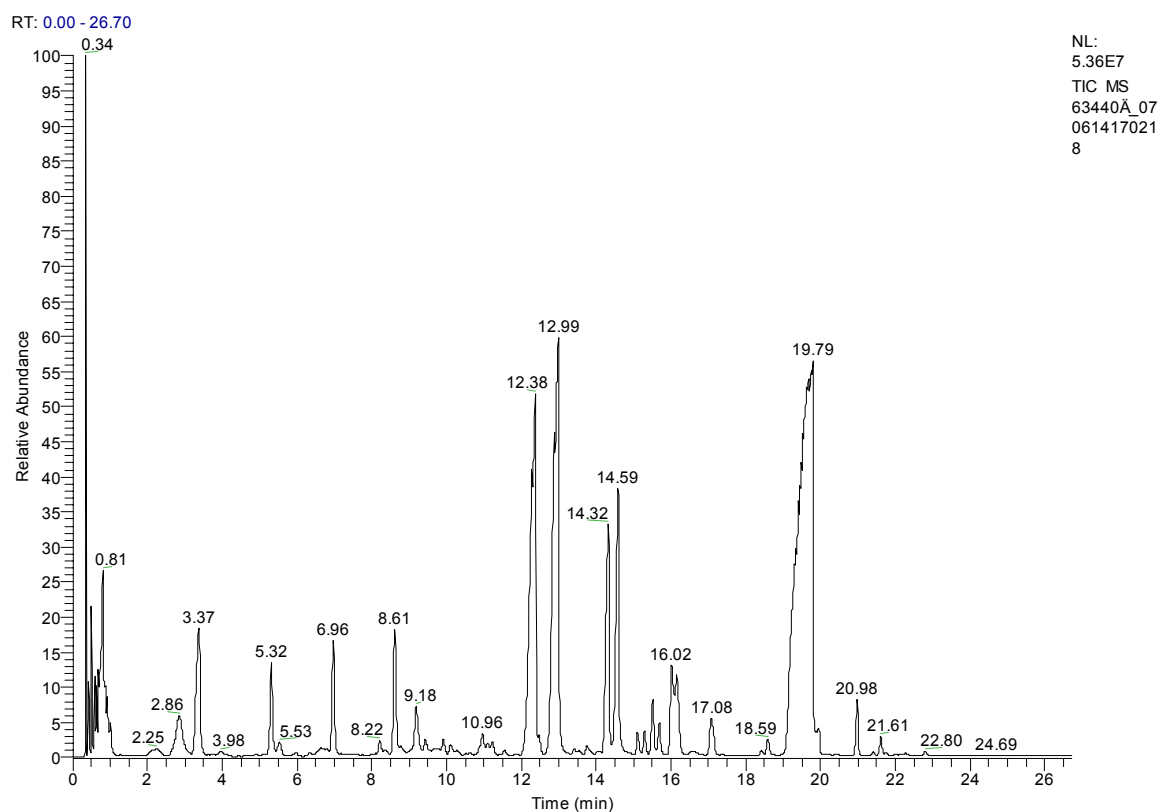
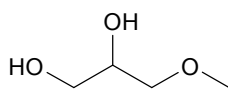
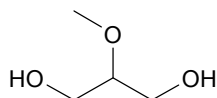


Abbildung 9.1: GC-MS Chromatogramm einer Probe gemessen in 50 % Methanol.

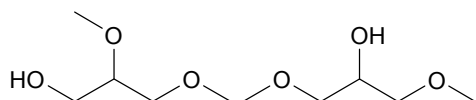
Identifizierte Substanzen (aus GC-MS):



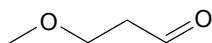
12,38 min: 107,0 MH^+ (100 %); 89,2 (8 %); 71,1 (8 %); 59,1 (8 %); 45,0 (12 %).



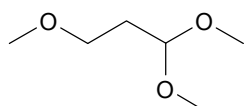
12,99 min: 107,0 MH^+ (100 %); 89,0 (3 %); 71,0 (6 %); 45,0 (9 %).



6,96 min, 8,61 min: 121,0 MH^+ (100 %); 102,9 (14 %); 71,0 (54 %); 45,0 (100 %).



2,88 min: 88,8 MH^+ (100 %); 75,0 (3 %); 45,0 (24 %).



3,37 min: 134,7 MH^+ (59 %); 102,8 (68 %); 88,9 (45 %); 75,0 (100 %); 71,0 (59 %); 45,0 (45 %).

Anhang B: Versuchsergebnisse

Versuche mit Edukt Acrolein: CSTR

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g^{-1}) Methanol, 10 g L^{-1} Acrolein, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L^{-1} H_2SO_4 .

VWZ / s	U / %	U Acrolein + HPA / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	S Hydroxy- propion- aldehyd / %	A Hydroxy- propion- aldehyd / %	c Acrolein / mmol L^{-1}	c Acet- aldehyd / mmol L^{-1}	c Hydroxy- propion- aldehyd / mmol L^{-1}
90	45	38	24	11	15	7	98,7	19,8	12,5
60	39	32	24	9	18	7	109,0	17,0	12,8
45	34	27	24	8	21	7	119,3	14,5	12,7
30	30	23	24	7	23	7	126,2	12,6	12,3
25	28	21	22	6	25	7	130,2	11,1	12,3
20	26	19	22	6	25	7	133,2	10,4	11,7
15	21	15	25	5	29	6	141,2	9,7	11,1
12	22	16	21	5	26	6	140,3	8,3	10,3
10	23	18	19	4	24	6	138,1	7,9	10,0
8	19	14	22	4	30	6	145,1	7,6	10,4
0	0	0	0	0	0	0	167,2	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Methanol, 10 g L^{-1} Acrolein, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L^{-1} H_2SO_4 .

VWZ / s	U / %	U Acrolein + HPA / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Acrolein / mmol L^{-1}	c Acet- aldehyd / mmol L^{-1}
120	53	53	10	5	85,6	9,8
90	50	50	10	5	90,3	8,9
60	45	45	10	4	99,5	8,1
45	43	43	9	4	102,4	7,2
30	40	40	11	4	109,0	7,6
25	39	39	10	4	110,4	7,1
20	38	38	10	4	112,2	7,0
15	39	39	10	4	110,7	6,7
12	38	38	10	4	111,8	6,8
10	38	38	9	3	112,8	6,1
8	36	36	10	4	115,5	6,3
0	0	0	0	0	171,7	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 0,5 % (g g⁻¹) Acrolein, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	U Acrolein + HPA / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	S Hydroxy- propion- aldehyd / %	A Hydroxy- propion- aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet- aldehyd / mmol L ⁻¹	c Hydroxy- propion- aldehyd / mmol L ⁻¹
120	71	60	67	47	15	11	27,2	44,2	10,0
90	67	55	68	46	17	12	30,8	42,4	10,8
60	59	47	71	42	21	12	38,3	39,0	11,3
45	55	42	70	38	23	12	42,2	35,6	11,6
30	46	33	70	32	28	13	50,2	30,1	12,0
25	42	29	69	29	31	13	54,1	27,0	12,3
20	37	24	67	25	35	13	58,4	23,3	12,3
15	33	19	63	21	41	13	62,7	19,3	12,5
12	29	15	62	18	49	14	66,2	16,8	13,2
0	0	0	0	0	0	0	92,5	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Wasser, 0,5 % (g g⁻¹) Acrolein, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	U Acrolein + HPA / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	S Hydroxy- propion- aldehyd / %	A Hydroxy- propion- aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet- aldehyd / mmol L ⁻¹	c Hydroxy- propion- aldehyd / mmol L ⁻¹
120	66	53	48	32	20	13	31,0	29,1	12,2
90	58	43	50	29	25	14	39,1	26,4	13,1
60	48	32	48	23	33	16	47,7	21,4	14,8
45	42	25	50	21	40	17	53,9	19,0	15,4
30	34	16	45	15	51	17	61,1	14,2	16,1
25	30	13	47	14	58	17	64,8	13,0	15,8
20	28	11	42	12	59	16	66,6	10,8	15,1
15	25	9	40	10	65	16	69,5	9,1	14,9
12	20	6	43	9	73	15	73,7	8,0	13,5
0	0	0	0	0	0	0	87,6	0	0

Glycerol in Wasser (ZnSO₄, H₂SO₄): CSTR Edelstahl

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	S Acrolein total / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet- aldehyd / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet- aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) HPA / mmol L ⁻¹
180	55	20	25	11	56	31	3	48,9	12,1	33,2	2,6	31,5	7,8	21,4	1,7
120	45	24	31	11	53	24	3	59,7	11,7	26,0	2,8	38,4	7,6	16,8	1,8
90	31	29	37	9	58	18	3	75,1	9,6	19,3	2,4	48,4	6,2	12,4	1,5
60	23	35	43	8	54	12	2	83,4	8,7	13,5	1,9	53,7	5,6	8,7	1,2
45	17	40	52	7	52	9	2	89,6	7,5	9,9	1,9	57,7	4,8	6,4	1,2
30	13	46	61	6	49	6	2	94,6	6,4	6,8	1,8	60,9	4,2	4,4	1,1
25	11	51	61	6	48	5	2	96,7	6,1	5,7	0,0	62,3	4,0	3,7	0,0
20	9	54	77	5	46	4	2	98,9	5,2	4,4	1,8	63,7	3,3	2,8	1,2
15	7	54	79	4	41	3	2	101,0	4,1	3,1	1,6	65,1	2,6	2,0	1,1
0	0	0	0	0	0	0	0	108,6	0,0	0,0	0,0	70,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 360 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
90	48	26	13	6	57,1	13,7	35,1	8,4
60	37	30	11	6	68,6	12,0	42,2	7,3
45	30	35	10	7	76,4	11,3	47,0	7,0
30	25	39	10	8	81,5	10,7	50,1	6,6
25	20	43	8	7	87,6	9,3	53,8	5,7
20	15	47	7	9	92,2	7,9	56,7	4,8
15	13	51	7	10	94,9	7,2	58,3	4,4
12	10	52	5	11	97,7	5,9	60,1	3,6
10	7	59	4	13	100,9	4,8	62,1	3,0
0	0	0	0	0	112,4	0,0	69,1	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) HPA / mmol L ⁻¹
120	74	23	17	55	41	5	28,6	18,1	44,2	3,2	16,6	10,5	25,6	1,8
90	67	27	18	54	36	5	36,2	19,6	38,8	2,9	21,0	11,4	22,4	1,7
60	58	32	18	49	29	5	45,8	19,9	31,0	2,5	26,5	11,6	18,0	1,5
45	50	35	18	49	24	5	54,3	19,1	26,4	2,3	31,5	11,1	15,3	1,3
30	36	39	14	42	15	6	69,3	15,3	16,7	1,8	40,2	8,9	9,7	1,1
25	30	43	13	42	13	6	76,0	14,1	13,7	1,7	44,0	8,2	7,9	1,0
20	23	46	11	54	13	7	83,2	11,6	13,7	1,4	48,2	6,7	7,9	0,8
15	16	50	8	40	6	7	91,4	8,7	6,8	1,1	52,9	5,0	3,9	0,6
12	12	52	6	37	5	8	95,2	7,0	4,9	1,0	55,1	4,1	2,8	0,6
10	8	63	5	42	3	10	100,2	5,3	3,5	0,7	58,0	3,0	2,0	0,4
0	0	0	0	0	0	0	111,2	0,0	0,0	0,0	64,4	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 380 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	85	22	18	54	46	6	16,3	19,9	50,0	8,7	10,6	26,7
90	80	27	22	52	42	7	21,4	23,7	45,6	11,4	12,7	24,3
60	75	32	24	49	36	6	27,7	25,9	39,5	14,8	13,8	21,1
45	70	35	25	45	32	6	32,8	26,7	34,4	17,5	14,3	18,4
30	60	43	26	39	24	6	43,6	27,9	25,7	23,3	14,9	13,7
25	55	44	24	37	21	7	48,9	26,5	22,5	26,1	14,1	12,0
20	47	48	23	36	17	7	57,3	24,5	18,6	30,6	13,1	9,9
15	41	52	21	32	13	8	64,4	23,2	14,3	34,4	12,4	7,6
12	34	52	18	33	11	9	72,1	19,2	12,0	38,5	10,3	6,4
10	28	53	15	30	9	10	78,1	16,3	9,4	41,7	8,7	5,0
0	0	0	0	0	0	0	108,8	0,0	0,0	58,1	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 400 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	82	18	15	56	46	3	19,6	16,2	49,6	7,0	5,8	17,8
90	79	23	18	53	42	4	22,3	19,5	45,4	8,0	7,0	16,3
60	79	27	22	50	40	4	22,9	23,4	43,0	8,2	8,4	15,4
45	76	33	25	46	35	4	26,2	27,1	37,5	9,4	9,7	13,4
30	72	40	29	41	29	5	30,4	31,0	31,8	10,9	11,1	11,4
25	69	42	29	39	27	6	33,5	31,2	28,9	12,0	11,2	10,4
20	63	45	29	34	21	6	40,3	31,1	23,0	14,4	11,1	8,2
15	57	47	27	31	18	7	46,7	29,5	19,3	16,7	10,5	6,9
12	53	51	27	29	15	8	51,3	29,5	16,9	18,4	10,6	6,0
10	50	52	26	27	13	9	54,9	28,0	14,5	19,6	10,0	5,2
8	42	54	23	27	11	10	62,6	24,9	12,3	22,4	8,9	4,4
0	0	0	0	0	0	0	108,6	0,0	0,0	38,9	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ NiSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	S Acrolein total	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	49	39	49	19	39	19	55,6	21,1	20,9	35,8	13,6	13,4
90	43	37	48	16	33	14	62,9	17,4	15,4	40,5	11,2	9,9
60	35	52	64	19	30	10	70,8	20,3	11,5	45,6	13,1	7,4
45	29	56	69	16	26	8	78,0	17,7	8,3	50,3	11,4	5,3
30	20	64	78	13	23	5	87,6	14,1	5,1	56,4	9,1	3,3
25	17			10	23	4	90,8	10,9	4,2	58,5	7,0	2,7
20	13	71	88	9	22	3	95,4	10,1	3,0	61,5	6,5	2,0
15	10	70	88	7	20	2	99,0	7,4	2,2	63,8	4,8	1,4
12	7	76	95	5	23	2	102,1	6,0	1,8	65,8	3,8	1,2
10	5	74	94	4	25	1	104,2	4,3	1,4	67,2	2,8	0,9
0	0	0	0	0	0	0	113,1	0,0	0,0	72,9	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ FeSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	S Acrolein total / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
180	57	18	18	10	3	2	47,0	10,9	1,9	30,3	7,0	1,2
120	45	21	21	10	4	2	59,7	10,4	1,7	38,5	6,7	1,1
90	38	24	24	9	3	1	67,2	10,1	1,4	43,3	6,5	0,9
60	30	28	28	9	3	1	76,1	9,3	1,1	49,0	6,0	0,7
45	25	31	31	8			82,2	8,4		53,0	5,4	
30	20	34	34	7			87,8	7,3		56,6	4,7	
25	17	37	37	6			90,9	6,8		58,5	4,4	
20	14	39	39	5			94,1	5,8		60,6	3,8	
15	11	42	42	5			97,3	5,0		62,7	3,2	
0	0	0	0	0	0	0	112,8	0,0		0,0	0,0	

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ CuSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	S Acrolein total / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	73	42	54	30	30	22	30,0	33,4	23,7	19,3	21,6	15,3
90	64	48	62	28	28	18	39,1	33,5	19,5	25,2	21,6	12,5
60	61	56	72	21	21	13	42,1	37,8	14,5	27,2	24,4	9,3
45	56	62	79	16	16	9	47,8	37,9	10,1	30,8	24,4	6,5
30	49	66	82	13	13	6	55,5	35,7	7,0	35,8	23,0	4,5
25	37	70	87	11	11	4	69,3	28,2	4,6	44,7	18,1	2,9
20	41	69	86	10	10	4	64,5	31,1	4,6	41,6	20,0	3,0
15	27	70	88	9	9	3	80,1	20,6	2,8	51,6	13,3	1,8
0	0	0	0	0	0	0	111,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne Katalysator.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	6	45	3	52	3	102,0	2,9	3,4	65,7	1,9	2,2
90	3	69	2	69	2	105,0	2,4	2,4	67,7	1,6	1,6
60	3	72	2	63	2	105,8	2,0	1,8	68,1	1,3	1,1
45	1		1	140	1	107,6	1,4	1,4	69,3	0,9	0,9
30	1			191	1	108,0	0,0	1,0	69,6	0,0	0,7
0	0	0	0	0	0	111,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 370 °C, 30 MPa, ohne Katalysator.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	15	31	5	52	8	91,8	5,3	8,8	53,2	3,1	5,1
90	9	41	4	54	5	99,2	3,8	5,0	57,4	2,2	2,9
60	6	48	3	54	3	102,5	2,9	3,3	59,4	1,7	1,9
45	3	79	2	80	2	105,7	2,2	2,3	61,3	1,3	1,3
30	2	85	1	87	1	106,7	1,6	1,6	61,8	0,9	0,9
25	1		1	205	1	107,9	1,4	1,5	62,5	0,8	0,9
0	0	0	0	0	0	111,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	47	25	12	55	26	6	57,9	13,1	28,2	37,3	8,4	18,2
90	39	29	12	54	21	7	66,2	12,6	23,4	42,7	8,1	15,1
60	29	34	10	51	15	7	77,4	10,9	16,2	49,9	7,0	10,4
45	23	39	9	49	11	8	84,5	9,7	12,2	54,4	6,2	7,9
30	17	45	8	44	7	8	90,6	8,2	8,0	58,3	5,3	5,1
25	12	51	6	44	5	6	95,4	6,9	5,9	61,5	4,4	3,8
20	9	62	6	45	4		98,9	6,1	4,5	63,7	3,9	2,9
15	7	70	5	47	3		101,6	5,0	3,3	65,5	3,2	2,2
12	5	71	4	45	2		103,2	3,9	2,5	66,5	2,5	1,6
10	3	101	3	64	2		105,7	3,2	2,0	68,1	2,0	1,3
0	0	0	0	0	0		112,2	0,0	0,0	72,3	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) HPA / mmol L ⁻¹
120	82	23	19	52	42	7	19,6	20,7	46,0	6,7	11,4	12,0	26,7	3,9
90	76	28	21	50	38	8	25,5	23,2	41,4	7,2	14,8	13,5	24,0	4,2
60	67	32	21	47	31	6	35,9	23,2	33,9	5,4	20,8	13,5	19,6	3,1
45	59	36	21	45	27	6	44,1	23,0	28,9	5,1	25,6	13,3	16,7	3,0
30	47	40	19	40	19	5	57,3	20,4	20,4	4,3	33,2	11,8	11,8	2,5
25	42	43	18	38	16	5	62,6	19,7	17,5	4,1	36,3	11,4	10,1	2,4
20	36	46	17	35	13	4	69,2	18,1	13,6	3,8	40,1	10,5	7,9	2,2
15	28	51	14	33	9	4	77,9	15,5	10,2	3,4	45,1	9,0	5,9	1,9
12	23	51	12	31	7	3	83,4	12,7	7,8	2,9	48,3	7,4	4,5	1,7
10	18	52	9	31	5	3	88,9	10,2	5,9	2,4	51,5	5,9	3,4	1,4
0	0	0	0	0	0	0	112,2	0,0	0,0	0,0	65,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	75	39	30	29	22	26,7	32,2	24,0	17,2	20,8	15,5
90	73	46	33	24	18	29,5	36,0	19,2	19,0	23,2	12,4
60	67	52	35	20	14	35,9	37,7	14,7	23,1	24,3	9,5
45	63	60	37	16	10	40,6	40,6	10,9	26,1	26,1	7,0
30	53	67	35	12	7	51,4	38,4	7,1	33,1	24,8	4,6
25	51	67	34	12	6	53,4	37,0	6,3	34,4	23,9	4,1
20	44	72	31	10	5	61,0	33,9	4,9	39,3	21,9	3,1
15		55			3	100,6	4,3	3,1	64,8	2,8	2,0
12		68			3	99,9	5,8	3,1	64,4	3,7	2,0
10	26	72	19	9	2	79,9	20,6	2,6	51,5	13,3	1,7
0	0	0	0	0	0	111,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	92	28	26	36	33	8,8	28,3	36,2	5,1	16,4	21,0
90	87	36	31	35	31	14,3	33,4	33,1	8,3	19,4	19,2
60	83	44	36	29	24	18,9	39,1	26,3	11,0	22,6	15,3
45	79	50	39	26	20	22,9	42,4	22,1	13,3	24,6	12,8
30	74	55	41	20	15	28,7	43,9	16,1	16,6	25,5	9,3
25	70	57	40	17	12	32,1	43,4	13,2	18,6	25,2	7,6
20	67	59	39	15	10	36,1	42,7	10,9	20,9	24,8	6,3
15	67	64	43	12	8	35,6	46,4	8,9	20,6	26,9	5,2
12	60	64	39	11	6	43,2	41,9	6,9	25,0	24,3	4,0
10	55	68	37	9	5	49,2	40,5	5,6	28,5	23,5	3,2
0	0	0	0	0	0	111,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) HPA / mmol L ⁻¹
120	78	34	26	32	25	12	23,7	28,7	26,9	8,5	15,3	18,5	17,3	5,5
90	76	40	31	28	21	14	25,6	33,5	23,0	9,8	16,5	21,6	14,8	6,3
60	72	50	36	22	16	16	30,8	39,0	17,5	10,5	19,8	25,1	11,3	6,8
45	69	54	37	18	13	18	33,8	40,5	13,9	11,2	21,8	26,1	9,0	7,2
30	64	62	40	14	9	20	39,0	43,3	9,9	11,7	25,1	27,9	6,3	7,5
25	63	63	40	12	8	20	40,5	43,5	8,2	11,7	26,1	28,0	5,3	7,5
20	60	67	40	11	6	21	43,9	43,7	6,9	11,7	28,3	28,2	4,4	7,5
12	51	69	35	7	4	22	53,3	38,6	4,1	10,3	34,3	24,8	2,7	6,6
10	48	71	34	7	3	22	56,7	37,0	3,5	9,5	36,5	23,9	2,3	6,1
0	0	0	0	0	0	0	111,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % Wasser, 1 % (g g⁻¹) Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) HPA / mmol L ⁻¹
90	90	23	21	35	31	9	10,4	22,7	34,0	7,5	6,0	13,2	19,7	4,4
60	90	41	37	29	26	13	10,4	40,5	28,2	10,8	6,0	23,5	16,3	6,3
45	89	45	40	26	23	14	12,2	43,7	25,3	11,5	7,1	25,3	14,7	6,6
30	85	52	45	20	17	17	16,1	48,6	18,4	13,0	9,3	28,1	10,7	7,5
25	83	54	45	18	15	18	18,5	48,9	16,5	13,4	10,7	28,3	9,6	7,8
20	79	58	46	16	12	19	22,7	49,7	13,5	13,4	13,1	28,8	7,8	7,8
15	77	60	46	13	10	20	24,9	50,2	11,0	14,1	14,4	29,1	6,4	8,2
12	75	62	46	11	8	22	27,6	50,1	9,2	15,1	16,0	29,0	5,3	8,8
10	72	62	45	10	7	23	30,3	48,6	7,9	15,0	17,6	28,1	4,6	8,7
0	0	0	0	0	0	0	111,0	0,0	0,0	0,0	64,3	0,0	0,0	0,0

Glycerol in Aceton: Edelstahl-CSTR

Edelstahl-CSTR: 10 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	84	12	10	36,0	22,6	21,7	13,6
120	84	15	12	36,7	28,0	22,1	16,9
90	81	18	15	42,0	33,0	25,3	19,9
60	78	22	18	49,1	39,7	29,5	23,9
45	75	27	20	55,6	45,9	33,5	27,6
30	69	34	23	70,1	52,4	42,2	31,5
25	63	37	23	83,1	52,7	50,0	31,7
20	59	38	22	91,7	50,4	55,2	30,3
15	45	43	19	125,0	43,6	75,2	26,2
10	28	45	12	163,7	28,2	98,6	17,0
0	0	0	0	0	0	0	0

Edelstahl-CSTR: 30 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	73	11	8	61,2	18,2	31,6	9,4
120	72	14	10	62,7	22,8	32,3	11,8
90	71	16	11	63,7	25,5	32,9	13,1
60	69	20	14	68,7	31,2	35,5	16,1
45	67	24	16	72,8	35,4	37,6	18,3
30	62	30	18	84,8	41,0	43,8	21,1
25	60	31	19	90,1	41,3	46,5	21,3
20	54	35	19	102,8	41,7	53,1	21,5
15	48	38	18	116,5	40,3	60,1	20,8
10	29	47	13	159,0	29,9	82,0	15,4
0	0	0	0	219,6	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	58	11	6	95,2	14,3	43,3	6,5
120	56	13	7	102,3	16,8	46,5	7,6
90	57	18	10	97,4	22,6	44,3	10,3
60	57	18	10	98,0	23,5	44,6	10,7
45	56	25	14	98,4	32,0	44,8	14,6
30	54	30	16	107,3	37,0	48,8	16,8
25	51	31	16	114,3	36,7	52,0	16,7
20	48	36	17	120,4	40,0	54,8	18,2
15	43	38	16	131,6	38,2	59,9	17,4
10	26	55	15	171,1	33,9	77,8	15,4
12	25	51	13	164,3	28,2	74,8	12,8
8	9	60	5	200,5	11,2	91,2	5,1
0	0	0	0	230,1	11,2	104,7	5,1

Edelstahl-CSTR: 70 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	41	14	6	71,0	7,1	30,3	3,0
120	40	19	8	72,1	9,1	30,7	3,9
90	41	21	9	70,8	10,4	30,2	4,4
60	41	27	11	129,9	24,5	55,3	10,4
45	43	29	12	125,3	27,6	53,4	11,8
30	41	37	15	129,9	33,8	55,3	14,4
25	41	36	15	129,5	32,8	55,2	14,0
20	40	40	16	132,7	35,5	56,5	15,1
15	36	43	15	141,9	33,8	60,5	14,4
10	25	49	12	166,4	26,6	70,9	11,3
0	0	0	0	118,4	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	31	8	2	152,6	5,2	70,2	2,4
120	29	12	3	157,5	7,6	72,4	3,5
90	28	14	4	159,2	8,5	73,2	3,9
60	28	17	5	159,6	10,8	73,4	5,0
45	29	19	6	156,1	12,7	71,8	5,8
30	27	26	7	161,8	15,2	74,4	7,0
25	26	26	7	164,1	14,7	75,5	6,7
20	25	29	7	166,7	15,6	76,7	7,2
15	22	31	7	172,8	14,9	79,5	6,9
10	13	32	4	191,4	9,4	88,0	4,3
0	0	0	0	219,4	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	45	12	5	127,6	12,4	74,0	7,2
120	42	17	7	134,7	16,4	78,1	9,5
90	39	21	8	140,7	19,0	81,6	11,0
60	35	23	8	151,6	18,4	87,9	10,7
45	26	32	8	170,6	19,3	98,9	11,2
30	17	36	6	192,3	14,1	111,5	8,2
25	12	43	5	204,1	11,7	118,4	6,8
20	7	50	4	214,4	8,6	124,4	5,0
15	2	61	1	226,3	3,3	131,3	1,9
12	2	37	1	226,5	1,9	131,4	1,1
10	0	131	0	230,9	1,0	133,9	0,6
0	0	0	0	233,3	0,0	135,3	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 320 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	56	12	7	102,3	15,6	55,1	8,4
120	53	16	8	109,1	19,4	58,8	10,4
90	51	18	9	107,0	20,0	57,7	10,8
60	47	23	11	115,2	24,1	62,1	13,0
45	42	27	11	127,1	24,3	68,5	13,1
30	34	35	12	145,0	25,6	78,2	13,8
25	28	36	10	157,3	22,1	84,8	11,9
20	19	41	8	176,3	17,2	95,0	9,3
15	13	40	5	190,2	11,4	102,5	6,1
12	7	38	3	204,1	5,6	110,0	3,0
10	5	11	1	207,6	1,2	111,9	0,7
0	0	0	0	218,6	0,0	117,8	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 340 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	61	11	7	87,3	15,4	42,7	7,5
120	59	15	9	91,6	19,2	44,8	9,4
90	58	17	10	93,5	22,1	45,7	10,8
60	56	22	12	98,4	27,5	48,1	13,5
45	54	25	14	107,6	31,4	52,6	15,3
30	49	31	15	118,9	34,9	58,1	17,1
25	45	32	14	128,3	33,5	62,7	16,4
20	37	32	12	146,3	27,5	71,5	13,5
15	27	39	11	169,1	24,6	82,7	12,0
12	16	43	7	195,6	15,4	95,7	7,6
10	10	39	4	207,3	9,5	101,4	4,7
0	0	0	0	232,9	0,0	113,9	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 360 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
180	57	14	8	93,5	17,2	39,3	7,2
120	58	15	9	93,2	19,1	39,2	8,1
90	57	18	10	94,4	22,6	39,7	9,5
60	57	25	14	95,1	30,4	40,0	12,8
45	56	26	15	94,6	32,1	39,8	13,5
30	54	32	17	99,7	37,8	42,0	15,9
25	54	35	19	100,5	40,2	42,3	16,9
20	52	37	19	104,7	42,0	44,1	17,7
15	43	41	18	122,9	38,2	51,7	16,1
12	35	44	15	141,3	33,1	59,5	14,0
10	24	50	12	164,6	26,1	69,3	11,0
8	14	50	7	186,5	15,0	78,5	6,3
0	0	0	0	220,6	0,0	92,9	0,0

Glycerol in Aceton: Edelstahl-Rohr

Edelstahl-Rohr: 30 - 70 % (g g⁻¹) Aceton-Wasser, 20 - 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

30 % (g g ⁻¹) Aceton						50 % (g g ⁻¹) Aceton						70 % (g g ⁻¹) Aceton					
VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
120	78	7	22	118,0	27,9	120	60	9	6	215,3	31,0	120	44	15	7	304,8	36,7
90	77	10	23	127,2	42,4	90	62	14	8	209,2	46,0	90	43	22	9	312,0	50,5
60	76	18	24	131,1	73,0	60	61	20	13	211,7	68,2	60	43	28	12	310,7	64,4
45	73	24	27	145,1	94,4	45	61	26	16	214,4	85,4	45	40	36	14	325,2	78,6
30	69	36	31	168,4	134,5	30	58	38	22	229,0	118,5	30	42	42	18	315,0	95,6
25	66	40	34	185,8	142,9	25	57	39	22	232,5	121,0	25	41	45	19	319,6	101,5
30	74	27	20	57,0	44,6	30	61	30	18	84,1	39,6	15	24	44	11	82,9	11,8
20	67	36	24	72,7	53,3	20	60	37	22	86,7	48,5	10	31	54	17	76,2	18,2
15	63	43	27	81,8	59,2	15	62	36	22	82,4	48,3	7	34	55	19	72,3	20,5
10	55	51	28	98,0	62,0	10	54	47	26	99,6	56,0	5	30	58	17	77,2	18,8
7	43	59	25	125,9	55,8	7	42	56	24	126,3	51,2	10	35	55	19	359,9	106,4
10	52	47	25	261,9	135,6	10	47	51	24	289,5	130,6	7	31	61	19	381,8	106,2
7	44	52	23	306,7	126,4	7	40	57	23	329,0	123,2	5	26	62	16	412,8	87,9
5	40	53	21	327,8	117,5	5	33	59	19	368,0	104,4	4	25	63	16	417,1	87,2
4	34	57	19	361,2	107,1	4	30	60	18	383,0	97,3	3	19	65	12	449,3	68,4
3	29	55	16	389,9	88,9	3	25	61	15	408,7	84,1	2,5	19	56	10	452,3	57,5
2,5	25	56	14	414,4	76,3	2,5	21	64	14	429,1	74,2	2	17	52	9	459,9	49,7
2	21	51	11	433,4	60,3	2	18	63	11	447,8	61,4	0	0	0	7	522,0	0,0
1,5	16	47	8	462,8	41,5	1,5	14	64	9	468,7	49,5						
1	11	27	3	487,6	17,2	1	9	59	5	497,9	28,4						
0	0	0	0	537,2	0,0	0	0	0	0	0,0	0,0						

Edelstahl-Rohr: 10 % (g g⁻¹) Aceton, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
120	95	8	8	14	21
90	92	14	13	21	36
60	89	24	21	30	59
45	82	34	28	50	78
30	68	49	33	88	93
15	37	51	19	68	21
10	33	50	17	73	18
7	29	52	15	77	17

Glycerol in Methanol: Edelstahl-CSTR

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	49	29	18	24	278,1	95,6	64,2	162,1	55,7	37
90	43	36	17	27	310,0	90,6	62,4	180,7	52,8	36
60	37	38	14	27	341,0	75,9	55,8	198,8	44,3	33
45	29	40	11	31	384,2	60,5	49,6	224,0	35,3	29
30	22	42	7	31	426,4	35,6	36,1	248,6	20,7	21
25	16	38	5	34	456,0	25,9	30,2	265,9	15,1	18
20	12	28	3	35	481,2	15,9	21,7	280,5	9,3	13
15	7	16	1	35	507,1	7,1	12,8	295,6	4,2	7
12	5	16	1	28	514,8	3,9	8,1	300,1	2,3	5
10	4	11	0	21	523,7	1,6	4,3	305,3	0,9	3
0	0	0	0	0	538,6	0,0	0,0	314,0	0,0	0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 310 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
180	66	33	22	16	184	117	58	22	103,68	66,03	32,64	12,53
120	61	37	23	18	212	123	60	15	119,13	68,88	33,73	8,58
90	58	40	23	19	229	124	61	11	128,87	69,88	34,05	6,02
60	48	40	19	22	280	105	59	6	157,29	59,18	33,12	3,35
45	41	40	16	25	320	88	55		179,75	49,71	31,17	
30	31	34	11	27	373	58	46		209,42	32,35	25,62	
25	25	30	8	27	407	42	37		228,91	23,43	20,88	
20	19	25	5	27	439	26	28		246,96	14,67	15,96	
15	11	20	2	28	481	12	17		270,13	6,92	9,82	
12	9	11	1	21	496	5	10		278,84	2,77	5,38	
10	6	8	1	18	511	3	6		287,44	1,54	3,47	
0	0	0	0	0	515	0	0		289,31	0,00	0,00	

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 320 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
180	67	29	20	15	178,8	106,4	53,2	24,4	95,7	56,9	28,5	13,0
120	65	36	23	15	190,8	125,9	54,7	20,6	102,1	67,3	29,3	11,0
90	63	38	24	16	199,6	130,8	54,7	17,9	106,8	70,0	29,2	9,6
60	57	40	23	18	235,3	124,7	56,3	12,1	125,9	66,7	30,1	6,5
45	48	42	20	21	282,2	110,1	55,4	9,1	151,0	58,9	29,6	4,9
30	44	38	17	21	343,7	0,0	59,1	5,6	183,9	0,0	31,6	3,0
25	45	28	12	18	363,1	108,0	50,8		194,2	57,8	27,2	
20	37	16	6	19	359,5	79,4	44,8		192,3	42,5	24,0	
15	30	16	5	16	406,1	39,6	31,1		217,3	21,2	16,6	
12	24	11	3	13	455,8	31,6	21,0		243,8	16,9	11,2	
10	20	6	1	10	491,6	16,9	12,5		263,0	9,1	6,7	
0	0	0	0	0	533,2	0,0	0,0		285,2	0,0	0,0	

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 340 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
180	68	31	21	12	173	117	44	36	81,27	54,88	20,55	17,13
120	67	36	24	12	182	132	46	30	85,65	61,90	21,48	14,31
90	66	39	26	13	188	140	46	25	88,18	65,93	21,67	11,98
60	65	42	28	13	189	151	46	20	88,88	71,05	21,74	9,24
45	61	45	27	15	215	150	48	15	101,05	70,36	22,74	7,26
30	56	46	26	16	240	142	50	8	112,76	66,89	23,39	3,66
25	53	45	24	17	260	130	50	6	122,04	61,18	23,55	2,79
20	44	47	21	22	306	115	53	4	143,74	53,91	24,85	2,06
15	38	41	15	23	341	85	47	2	160,44	39,90	21,95	1,14
12	26	34	9	25	407	48	35	2	191,47	22,57	16,30	0,90
10	17	31	5	28	453	29	27	0	213,03	13,69	12,61	0,05
0	0	0	0	0	530	0	0	0	249,28	0,00	0,00	0,00

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	60	31	19	13	217,8	102,7	44,2	93,2	44,0	18,9
90	60	33	20	14	217,6	108,1	44,9	93,1	46,3	19,2
60	59	37	22	14	222,2	119,8	44,8	95,1	51,3	19,2
45	61	40	24	14	215,3	131,8	46,6	92,2	56,4	19,9
30	57	43	25	15	233,9	136,0	47,0	100,1	58,2	20,1
25	55	45	25	16	243,6	136,4	47,4	104,3	58,4	20,3
20	56	44	24	15	240,8	133,7	44,5	103,0	57,2	19,0
25	55	44	25	15	242,9	133,3	46,5	104,0	57,0	19,9
20	53	47	25	16	253,5	135,3	46,4	108,5	57,9	19,9
15	51	48	24	16	267,2	131,6	44,6	114,4	56,3	19,1
10	45	48	22	19	300,5	117,9	47,3	128,6	50,5	20,3
0	0	0	0	0	538,6	0,0	0,0	230,5	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 360 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	60	25	15	13	216	81	42	49	81,66	30,64	15,84	18,48
90	59	32	19	13	222	101	41	39	84,10	38,31	15,47	14,71
60	59	36	21	13	223	115	41	30	84,45	43,57	15,65	11,36
45	58	39	23	14	228	125	43	24	86,03	47,07	16,20	8,95
30	57	40	23	14	233	124	43	18	88,01	47,05	16,39	6,96
25	57	42	24	14	235	130	45	16	88,84	49,14	16,98	5,89
20	57	42	24	14	237	131	45	12	89,57	49,35	16,85	4,71
15	49	44	22	18	278	119	49	9	105,05	44,90	18,37	3,32
12	43	40	17	20	312	94	47	4	117,94	35,41	17,71	1,38
10	31	38	12	26	378	63	44	2	142,92	23,79	16,68	0,78
8	20	30	6	28	435	33	31	2	164,28	12,41	11,56	0,60
0	0	0	0	0	540	0	0	0	203,96	0,00	0,00	0,00

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	57	27	16	15	9	13	233,8	84,3	46,3	79,3	28,6	15,7
90	56	30	17	13	7	14	241,7	91,8	39,7	81,9	31,1	13,5
60	53	34	18	11	6	14	254,6	99,2	31,8	86,3	33,6	10,8
45	53	38	20	10	5	14	252,6	110,4	27,8	85,6	37,4	9,4
30	49	43	21	8	4	14	275,0	114,2	21,1	93,2	38,7	7,1
25	48	41	20	7	3	14	282,5	108,0	17,5	95,8	36,6	5,9
20	47	42	20	6	3	14	286,8	107,9	15,8	97,2	36,6	5,4
15	45	43	20	5	2	14	296,3	106,7	13,4	100,4	36,2	4,5
12	42	45	19	5	2	15	312,7	104,6	11,4	106,0	35,5	3,9
10	42	43	18	5	2	14	313,2	99,7	10,6	106,2	33,8	3,6
8	38	45	17	4	2	14	337,7	92,4	8,8	114,5	31,3	3,0
0	0	0	0	0	0	0	548,5	0,0	0,0	186,0	0,0	0,0

Incone[®] CSTR-50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350°C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
180	66	28	18	12	185,5	99,1	42,9	79,4	42,4	18,4
120	62	30	19	14	203,8	103,2	46,0	87,2	44,2	19,7
90	62	35	22	13	207,4	118,1	45,1	88,8	50,5	19,3
60	60	39	24	14	216,2	127,9	45,2	92,5	54,7	19,3
45	59	41	24	14	223,2	130,6	44,7	95,5	55,9	19,1
30	55	45	25	15	243,7	134,3	44,3	104,3	57,5	19,0
25	54	44	24	15	248,2	128,8	43,2	106,2	55,1	18,5
20	51	45	23	12	268,0	124,1	33,5	114,7	53,1	14,4
15	49	45	22	1	279,2	119,2	2,3	119,5	51,0	1,0
0	0	0	0	0	541,7	0,0	0,0	231,9	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	32	25	8	55	380,8	44,5	98,4	171,7	20,1	44,4
90	30	23	7	54	390,2	39,7	91,8	176,0	17,9	41,4
60	28	20	6	49	404,9	30,9	76,7	182,6	13,9	34,6
45	26	16	4	44	412,1	23,4	65,1	185,9	10,5	29,4
30	19	14	3	50	455,7	15,1	51,8	205,5	6,8	23,4
25	17	13	2	46	463,2	12,2	44,3	208,9	5,5	20,0
20	12	13	2	41	490,6	9,2	28,2	221,3	4,2	12,7
15	9	11	1	56	511,2	5,5	27,6	230,5	2,5	12,5
12	8	7	1	43	513,6	3,4	19,9	231,6	1,5	9,0
10	6	7	0	43	525,4	2,3	15,0	237,0	1,0	6,8
0	0	0	0	0	559,4	0,0	0,0	252,3	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 320 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	39	26	10	41	333,3	56,2	88,1	134,6	22,7	35,6
90	38	25	9	40	341,8	51,7	82,6	138,1	20,9	33,4
60	35	25	9	46	356,3	46,7	85,6	143,9	18,9	34,6
45	32	20	7	40	368,2	36,0	70,0	148,8	14,6	28,3
30	23	18	4	48	418,6	22,4	60,3	169,1	9,1	24,4
25	17	18	3	58	449,2	17,3	55,0	181,5	7,0	22,2
20	19	18	3	47	441,5	18,5	47,9	178,4	7,5	19,3
15	11	10	1	47	482,2	6,3	29,0	194,8	2,5	11,7
12	8	8	1	49	502,8	3,2	20,4	203,1	1,3	8,2
10	6	6	0	47	513,2	2,0	14,5	207,3	0,8	5,8
8	4	5	0	46	524,8	1,1	9,1	212,0	0,4	3,7
0	0	0	0	0	544,3	0,0	0,0	219,9	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 340 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	43	23	10	30	315,4	54,5	71,1	111,0	19,2	25,0
90	41	24	10	31	321,9	55,9	71,5	113,3	19,7	25,2
60	38	26	10	33	340,3	55,4	69,3	119,8	19,5	24,4
60	39	25	10	31	335,6	53,3	67,3	118,1	18,8	23,7
45	36	26	9	34	353,9	50,7	66,0	124,6	17,9	23,2
30	31	25	8	35	377,1	43,9	60,8	132,7	15,5	21,4
25	29	24	7	36	392,2	37,9	57,4	138,1	13,3	20,2
20	26	22	6	37	406,5	31,8	52,5	143,1	11,2	18,5
15	21	21	4	38	436,3	24,1	43,9	153,6	8,5	15,4
12	18	18	3	39	453,0	17,7	38,2	159,5	6,2	13,5
10	15	15	2	39	465,7	12,7	32,8	163,9	4,5	11,6
8	11	13	1	42	487,1	8,1	26,8	171,5	2,8	9,4
0	0	0	0	0	544,9	0,0	0,0	191,8	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	39	22	9	12	329,9	47,5	63,2	107,9	15,5	20,7
90	38	25	9	12	337,4	50,4	64,5	110,3	16,5	21,1
60	38	26	10	12	338,8	52,6	63,1	110,8	17,2	20,6
45	36	26	9	12	348,0	51,4	62,5	113,8	16,8	20,4
30	33	26	8	11	365,8	45,8	58,5	119,6	15,0	19,1
25	28	27	8	10	389,5	41,2	56,5	127,4	13,5	18,5
20	27	20	5	10	396,8	28,8	52,9	129,8	9,4	17,3
15	23	20	5	9	420,6	24,7	47,9	137,5	8,1	15,7
12	20	17	3	7	435,0	18,7	38,9	142,3	6,1	12,7
10	15	17	3	6	461,0	14,3	34,6	150,7	4,7	11,3
8	13	13	2	5	471,2	9,4	27,8	154,1	3,1	9,1
0	0	0	0	0	543,2	0,0	0,0	177,6	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 360 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	36	21	8	30	348,2	41,9	58,2	106,4	12,8	17,8
90	39	20	8	26	332,4	42,5	54,7	101,6	13,0	16,7
60	37	23	9	27	343,9	46,9	55,1	105,1	14,3	16,9
45	36	23	8	28	349,0	45,6	54,1	106,7	13,9	16,5
30	33	24	8	29	365,6	42,4	51,8	111,7	13,0	15,8
25	32	23	7	28	370,9	39,2	48,6	113,4	12,0	14,8
20	30	24	7	32	380,5	39,7	51,3	116,3	12,1	15,7
15	30	19	6	28	381,9	30,2	44,5	116,7	9,2	13,6
12	20	20	4	34	432,3	22,0	37,5	132,1	6,7	11,5
10	19	16	3	32	437,3	16,8	33,8	133,6	5,1	10,3
8	15	15	2	37	462,6	12,2	29,8	141,4	3,7	9,1
0	0	0	0	0	540,2	0,0	0,0	165,1	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
120	39	14	6	25	329,6	30,4	107,8	9,9
90	37	16	6	25	339,9	32,3	111,2	10,6
60	38	17	6	25	338,9	34,8	110,8	11,4
45	36	19	7	26	349,8	36,9	114,4	12,1
30	34	20	7	26	356,9	36,6	116,7	12,0
25	34	19	7	25	359,6	35,8	117,6	11,7
20	30	22	7	27	381,4	35,5	124,7	11,6
15	28	21	6	24	388,3	32,4	127,0	10,6
12	27	21	6	25	397,1	30,6	129,8	10,0
10	27	20	5	23	398,6	28,3	130,3	9,3
8	23	20	5	24	418,4	24,8	136,8	8,1
0	0	0	0	0	532,7	0,0	174,2	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 25 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ	U %	S Acrolein %	A Acrolein %	S MME %	c Glycerol mmol L ⁻¹	c Acrolein mmol L ⁻¹	c MME mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein mmol L ⁻¹	c(T,p) MME mmol L ⁻¹
45	37	30	11	37	169,8	30,7	37,2	55,5	10,0	12,2
30	34	28	9	35	179,7	25,6	32,4	58,8	8,4	10,6
25	33	26	8	33	181,4	23,0	29,4	59,3	7,5	9,6
20	29	26	8	35	192,0	20,4	27,8	62,8	6,7	9,1
15	27	22	6	32	198,9	15,9	23,5	65,0	5,2	7,7
12	21	23	5	33	213,7	13,2	19,4	69,9	4,3	6,3
10	21	21	4	31	214,6	11,9	17,7	70,2	3,9	5,8
8	18	20	4	33	222,7	10,0	16,2	72,8	3,3	5,3
0	0	0	0	0	273,5	0,0	0,0	89,4	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Methanol, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ	U %	S Acrolein %	A Acrolein %	S MME %	c Glycerol mmol L ⁻¹	c Acrolein mmol L ⁻¹	c MME mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein mmol L ⁻¹	c(T,p) MME mmol L ⁻¹
60	34	22	7	32	722,5	81,0	115,5	236,2	26,5	37,8
45	33	23	8	32	725,1	85,1	116,2	237,1	27,8	38,0
30	31	25	8	33	755,8	83,3	108,9	247,2	27,2	35,6
25	30	24	7	32	757,8	80,5	107,0	247,8	26,3	35,0
20	28	24	7	33	787,3	71,0	98,2	257,5	23,2	32,1
15	29	21	6	28	776,6	65,6	88,4	253,9	21,5	28,9
12	24	23	5	30	830,6	59,1	78,2	271,6	19,3	25,6
10	23	21	5	29	837,1	53,1	73,8	273,7	17,4	24,1
8	20	22	4	30	871,2	47,8	65,4	284,9	15,6	21,4
0	0	0	0	0	1071,9	0,0	0,0	350,5	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 100% Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ	U %	S Acrolein %	A Acrolein %	S MME %	c Glycerol mmol L ⁻¹	c Acrolein mmol L ⁻¹	c MME mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein mmol L ⁻¹	c(T,p) MME mmol L ⁻¹
120	40	25	10	34	327,9	53,7	73,4	107,2	17,6	24,0
90	39	25	10	35	328,9	53,5	74,4	107,6	17,5	24,3
60	38	26	10	35	335,9	54,9	72,4	109,8	18,0	23,7
45	36	27	10	35	349,2	51,8	68,3	114,2	16,9	22,3
30	34	26	9	35	360,9	48,4	63,9	118,0	15,8	20,9
25	31	26	8	35	376,3	43,1	58,8	123,1	14,1	19,2
20	30	24	7	31	382,8	39,3	49,8	125,2	12,9	16,3
15	26	24	6	32	404,9	33,6	45,0	132,4	11,0	14,7
12	19	21	4	30	440,2	22,2	31,3	144,0	7,3	10,2
10	21	24	5	32	430,1	26,8	36,1	140,6	8,8	11,8
8	23	22	5	29	417,9	27,8	36,2	136,6	9,1	11,9
0	0	0	0	0	540,0	0,0	0,0	176,6	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 30 % (g g⁻¹) Methanol, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
90	84	42	35	12	10	5	34,7	77,0	22,8	17,8	39,5	11,7
60	83	46	38	12	10	5	36,1	83,7	21,0	18,5	42,9	10,8
45	80	49	39	10	8	6	43,1	84,8	17,1	22,1	43,5	8,8
30	76	53	40	8	6	7	53,1	86,7	13,2	27,3	44,5	6,8
25	73	53	39	7	5	7	58,0	84,3	11,7	29,8	43,2	6,0
20	68	55	38	6	4	8	70,2	81,8	9,4	36,0	41,9	4,8
15	62	54	33	5	3	9	83,5	72,7	7,2	42,8	37,3	3,7
12	54	55	30	5	3	11	100,1	64,4	5,8	51,3	33,0	3,0
10	47	52	25	4	2	12	114,2	54,0	4,5	58,6	27,7	2,3
0	0	0	0	0	0	0	220,6	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c Säure / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
120	64	32	20	9	6	13	195,9	110,7	30,9	46,7	5,2	83,85	47,36	13,24	19,97
90	64	34	22	8	5	13	195,2	118,8	27,6	45,5	5,4	83,53	50,85	11,82	19,48
60	61	38	23	7	4	14	213,5	125,3	24,4	45,4	5,9	91,37	53,62	10,43	19,41
45	60	42	25	6	4	14	217,4	135,3	19,3	45,9	6,0	93,05	57,89	8,25	19,66
30	56	46	26	5	3	15	240,6	139,1	14,9	45,1	6,5	102,98	59,55	6,36	19,31
25	55	45	25	4	2	15	243,2	134,0	12,8	45,0	6,7	104,07	57,33	5,49	19,26
20	52	47	25	4	2	16	260,1	134,2	11,4	44,9	6,7	111,32	57,42	4,87	19,22
15	49	46	23	3	2	16	277,0	122,8	9,2	42,8	6,9	118,56	52,55	3,93	18,33
12	45	46	20	3	2	17	299,9	111,5	8,2	42,2	6,9	128,36	47,71	3,52	18,05
10	41	44	18	3	1	18	318,6	100,0	6,9	40,3	6,95	136,37	42,82	2,96	17,25
8	35	46	16	3	1	20	353,0	87,4	5,9	38,2	7,1	151,10	37,40	2,51	16,37
0	0	0	0	0	0	0	546,4	0,0	0,0	0,0	10,1	233,84	0,00	0,00	0,00

Edelstahl-CSTR: 70 % (g g⁻¹) Methanol, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
120	46	27	12	23	295,4	67,7	106,3	24,4
90	47	30	14	23	290,0	75,8	104,4	27,3
60	45	31	14	23	297,2	75,8	107,0	27,3
45	43	34	14	24	310,2	78,7	111,7	28,3
30	41	34	14	24	318,5	76,7	114,7	27,6
25	40	34	14	24	324,9	74,7	117,0	26,9
20	38	35	13	24	334,7	72,3	120,5	26,0
15	35	35	12	25	351,7	67,4	126,6	24,3
12	35	32	11	24	352,6	61,1	126,9	22,0
10	31	34	11	26	375,8	57,2	135,3	20,6
8	26	33	8	24	402,3	46,0	144,8	16,6
0	0	0	0	0	551,3	0,0	198,5	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	A Acet-aldehyd / %	S /	MME %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹
120	39	33	13	5		18	333,1	70,1	142,6	30,0
90	30	35	10				380,6	56,4	162,9	24,1
60	31	39	12				376,6	64,4	161,2	27,6
45	23		5						0,0	0,0
30	21	38	8	2		19	428,6	43,6	183,4	18,7
20	15	39	6	1		21	464,0	30,6	198,6	13,1
15	10	36	4	1		21	487,4	19,9	208,6	8,5
8	2	43	1			38	530,6	5,3	227,1	2,3
0	0	0	0	0		0	545,0	0,0	233,3	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S /	MME %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	26	24	6	21	6		15	401,4	33,7	30,0	136,1	11,4	10,2
90	27	25	7	19	5		14	394,3	37,4	28,1	133,7	12,7	9,5
60	25	29	7	18	4		16	408,4	39,7	24,3	138,5	13,4	8,2
45	25	32	8	15	4		15	404,7	44,2	20,8	137,2	15,0	7,0
30	19	37	7	14	3		18	438,1	39,0	14,5	148,5	13,2	4,9
25	20	35	7	11	2		17	433,1	38,7		146,8	13,1	0,0
20	16	38	6	11	2		19	456,1	32,7	9,7	154,6	11,1	3,3
15	15	36	5	10	1		19	462,8	28,8	8,0	156,9	9,8	2,7
12	10	39	4	12	1		21	488,2	21,1	6,6	165,5	7,2	2,2
10	10	29	3	12	1		16	491,1	14,8	6,2	166,5	5,0	2,1
8	8	38	3	14	1		20	501,6	15,5	5,7	170,0	5,3	1,9
0	0	0	0	0	0		0	545,0	0,0	0,0	184,8	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S HPA / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	47	25	12	55	26	6	57,9	13,1	28,2	37,3	8,4	18,2
90	39	29	12	54	21	7	66,2	12,6	23,4	42,7	8,1	15,1
60	29	34	10	51	15	7	77,4	10,9	16,2	49,9	7,0	10,4
45	23	39	9	49	11	8	84,5	9,7	12,2	54,4	6,2	7,9
30	17	45	8	44	7	8	90,6	8,2	8,0	58,3	5,3	5,1
25	12	51	6	44	5	6	95,4	6,9	5,9	61,5	4,4	3,8
20	9	62	6	45	4		98,9	6,1	4,5	63,7	3,9	2,9
15	7	70	5	47	3		101,6	5,0	3,3	65,5	3,2	2,2
12	5	71	4	45	2		103,2	3,9	2,5	66,5	2,5	1,6
10	3	101	3	64	2		105,7	3,2	2,0	68,1	2,0	1,3
0	0	0	0	0	0		112,2	0,0	0,0	72,3	0,0	0,0

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 7,5 mmol L⁻¹ ZnSO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S /	MME %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	31	26	8	23	7		15	373,7	43,5	38,8	126,7	14,7	13,1
90	33	26	9	21	5		15	405,4	35,9	28,9	137,4	12,2	9,8
60	33	32	11	17	6		14	361,6	58,9	31,0	122,6	20,0	10,5
45	31	35	11	13	4		15	374,7	58,6	22,1	127,0	19,9	7,5
30	29	39	11	12	3		16	385,7	61,2	18,9	130,8	20,8	6,4
25	25	37	9	10	3		15	406,0	50,5	13,9	137,6	17,1	4,7
20	23	40	9	10	2		17	420,3	48,9	12,0	142,5	16,6	4,1
15	19	37	7	9	2		16	439,1	38,7	9,2	148,8	13,1	3,1
12	17	42	7	10	2		17	452,7	38,1	8,8	153,5	12,9	3,0
0	0	0	0	0	0		0	549,9	0,0	0,0	186,4	0,0	0,0

Glycerol in Methanol: Edelstahl-Rohr

Edelstahl-Rohr: 30, 50 % (g g⁻¹) Methanol, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

30 % (g g ⁻¹) Methanol						50 % (g g ⁻¹) Methanol					
VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	A MME / %	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	A MME / %
10	43	50	21	26	11	10	46	43	20	23	10
7	35	52	18	17	6	7	38	44	17	25	10
5	29	53	15	18	5	5	30	43	13	26	8
4	25	54	13	20	5	4	25	44	11	27	7
3	21	57	12	20	4	3	21	46	9	28	6
2,5	19	56	10	22	4	2,5	17	50	9	30	5
2	14	61	9	31	4	2	15	47	7	30	5
1,5	10	71	7	27	3	1,5	12	46	6	32	4
1	7	67	5	28	2	1	8	55	4	36	3

Edelstahl-Rohr: 70, 100 % (g g⁻¹) Methanol, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

70 % (g g ⁻¹) Methanol						100 % (g g ⁻¹) Methanol					
VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	A MME / %	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S MME / %	A MME / %
15	48	40	10	31	15	10	38	16	6	43	16
10	41	38	10	33	13	7	28	14	4	45	13
7	31	40	8	36	11	5	22	10	2	46	10
5	23	39	6	36	8	4	17	13	2	47	8
4	19	44	5	40	8	3	15	13	2	44	6
3	16	37	4	37	6	2,5	11	17	2	52	6
2,5	12	51	3	48	5	2	11	16	2	45	5
2	10	50	3	48	5	1,5	7	22	2	55	4
2	7	53	3	54	4	1	6	19	1	48	3
1	5	61	2	62	3						

Edelstahl-Rohr: 30, 50, 70, 100 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

30 % (g g ⁻¹) Methanol			50 % (g g ⁻¹) Methanol			70 % (g g ⁻¹) Methanol			100 % (g g ⁻¹) Methanol		
VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	VWZ / s	U / %	S Acrolein / %
120			120	69	29	120	63	26	120	52	27
90	89	37	90	69	35	90	60	29	90	49	26
60	88	45	60	70	40	60	61	30	60	45	26
45	86	48	45	68	43	45	58	33	45	44	23
30	77	55	30	72	45	30	54	32	30	39	21
25	70	58	25	68	45	25	47	29	20	32	21
20	58	53	20	55	44						
15	55	55									
10	30	54									
7	31	53									
5	28	55									

Glycerol in Essigsäure: Hastelloy-Rohr

Hastelloy®-Rohr: 30 % (g g⁻¹) Essigsäure, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
107	33	32	10	8	3	363,2	56,9
80	30	29	9	5	2	378,4	47,7
53	25	33	8	3	1	406,0	45,0
40	23	29	7	0	0	417,7	36,8
27	20	26	5	0	0	435,1	27,8
18	15	23	4	0	0	459,5	19,5
0	0	0	0	0	0	560,6	0,0

Hastelloy®-Rohr: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
107	50	20	10	3	2	269,3	53,8
80	48	17	8	0	0	284,4	43,5
53	46	18	8	0	0	292,6	44,4
40	45	15	7	0	0	300,1	35,8
27	41	12	5	0	0	318,7	26,4
18	42	7	3	0	0	316,7	16,4
0	0	0	0	0	0	631,5	0,0

Hastelloy®-Rohr: 70 % (g g⁻¹) Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
107	70	12	8	0	3	322,2	91,3
80	69	9	6	0	4	334,3	70,5
53	68	9	6	0	4	347,0	68,6
40	67	7	5	0	4	360,6	54,0
27	64	6	4	0	4	387,1	39,1
18	61	5	3	0	4	418,4	30,2
0	0	0	0	0	0	1254,7	0,0

Hastelloy®-Rohr: 90 % (g g⁻¹) Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
107	92	4	3	0	16	85,8	37,3
80	91	4	4	0	17	100,9	39,2
53	91	3	3	0	19	101,2	34,1
40	91	3	3	0	18	103,1	27,3
27	90	2	2	0	18	108,4	20,3
18	89	2	1	0	17	115,8	15,6
0	0	0	0	0	0	1284,6	0,0

Hastelloy[®]-Rohr: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 35 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
120	51	21	11	5	2	527,6	117,8
90	48	19	9	3	2	569,9	100,5
60	47	21	10	2	1	575,9	108,9
45	45	19	9	0	0	602,2	93,3
30	42	16	7	0	0	628,5	71,8
0	0	0	0	0	0	1238,4	0,0

Hastelloy[®]-Rohr: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C, 35 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
120	62	18	11	10	6	415,1	121,4
90	57	19	12	4	2	465,7	119,3
60	53	24	13	5	3	508,7	138,2
45	50	23	11	3	2	542,9	124,4
30	46	20	9	2	1	586,0	99,8
20	43	12	5	0	0	614,3	58,2
0	0	0	0	0	0	1238,5	0,0

Hastelloy[®]-Rohr: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 100 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 35 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet- aldehyd / %	A Acet- aldehyd / %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹
90	87	12	11	8	7	141,7	116,1
45	85	32	27	6	5	161,2	297,6
30	82	48	39	4	3	193,2	426,1
20	82	48	39	4	3	193,2	426,1
0	0	0	0	0	0	1167,4	0,0

Glycerol in Essigsäure: Inconel-CSTR

Inconel[®]-CSTR: 10 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet- aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet- aldehyd / mmol L ⁻¹
120	91	34	31	9	21	69,6	18,9	18,3	42,7
90	90	37	34	10	20	74,4	22,4	20,5	39,4
60	81	49	40	13	16	87,8	42,1	23,6	28,9
45	82	52	43	15	15	95,1	40,1	26,7	26,4
30	79	58	45	16	12	100,7	47,1	28,8	20,7
25	75	61	46	18	11	102,8	54,5	30,6	17,6
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 30 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	86	34	29	10	17	65,9	31,2	18,4	32,9
90	86	37	32	10	16	71,5	32,0	19,6	30,3
60	88	40	35	11	14	79,2	27,3	21,8	26,6
45	87	45	39	12	12	87,1	28,4	23,7	23,8
30	84	52	44	14	10	98,6	35,1	26,0	18,3
25	83	54	44	15	8	99,6	37,9	27,8	15,3
20	82	55	45	15	8	101,4	40,3	28,1	14,4
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	90	33	30	7	12	64,3	21,8	13,6	11,7
90	89	38	34	8	11	73,2	23,7	15,5	10,6
60	88	44	39	9	8	84,0	26,1	17,2	7,7
45	86	48	42	10	7	90,5	30,8	18,6	7,2
30	84	52	43	11	5	94,4	34,6	19,8	5,3
25	83	52	43	11	5	94,1	37,3	20,5	4,5
20	83	54	45	12	4	98,1	36,3	21,5	4,4
15	82	55	45	13	3	98,2	38,2	22,8	3,0
0	0	0	0	0	0	0,0	219,0	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 70 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	87	29	25	9	5	55,0	55,0	27,3	9,7
90	89	34	30	9	0	66,2	66,2	24,4	0,0
60	89	38	34	10	0	74,3	74,3	23,7	0,0
45	89	41	37	11	0	79,7	79,7	24,2	0,0
30	88	44	39	11	0	83,8	83,8	25,2	0,0
25	89	45	40	12	0	87,1	87,1	23,5	0,0
20	88	44	39	13	0	84,8	84,8	25,8	0,0
15	88	45	40	13	0	87,0	87,0	25,5	0,0
0	0	0	0	0	0	0,0	216,2	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	55	14	8	0	0	17,1	97,5	0,0	0,0
90	53	14	8	0	0	16,5	102,0	0,0	0,0
60	49	11	6	0	0	12,2	110,5	0,0	0,0
45	47	11	5	0	0	11,2	115,9	0,0	0,0
30	43	10	4	0	0	9,7	122,9	0,0	0,0
25	43	11	5	0	0	9,9	124,6	0,0	0,0
20	40	9	4	0	0	8,1	131,2	0,0	0,0
15	36	8	3	0	0	6,5	138,9	0,0	0,0
0	0	0	0	0	0	0,0	221,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	93	35	32	5	12	70,4	15,0	9,5	23,9
90	93	38	35	6	11	76,9	16,3	12,7	21,4
60	91	46	42	7	9	91,1	19,9	14,7	18,0
45	91	47	43	8	9	93,1	18,8	15,6	17,3
30	90	54	48	9	7	105,5	22,5	17,3	14,1
25	88	56	49	10	6	107,7	25,9	18,3	11,6
20	88	59	51	12	6	112,1	26,9	23,8	11,0
15	87	61	53	11	5	115,3	29,3	20,7	8,9
0	0	0	0	0	0	0,0	219,0	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 370 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
180	91	22	20	4	21	44,4	19,4	8,5	41,3
120	90	30	27	6	18	58,8	22,0	11,3	34,9
90	89	35	32	6	16	68,9	23,8	12,4	30,3
60	88	43	37	7	13	81,8	26,4	14,1	24,8
45	88	48	42	8	11	92,7	26,2	14,4	20,7
30	88	53	47	9	9	101,9	26,6	16,9	18,0
25	88	54	47	9	8	102,4	27,0	18,0	15,3
20	86	57	49	9	7	106,1	30,5	17,7	12,8
15	86	58	49	10	6	107,5	31,4	18,5	11,0
0	0	0	0	0	0	0,0	223,5	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 30 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	36	23	8	4	0	18,0	138,4	3,5	18,0
90	36	26	9	5	0	20,4	137,9	4,1	20,4
60	37	27	10	5	0	21,8	135,8	4,3	21,8
45	36	29	10	6	0	22,5	139,2	4,6	22,5
30	36	28	10	6	0	21,9	138,3	4,4	21,9
25	35	28	10	6	0	20,9	141,1	4,3	20,9
20	35	26	9	5	0	19,5	141,2	4,1	19,5
15	35	23	8	0	0	17,1	141,9	0,0	17,1
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	65	31	20	16	13	44,4	75,8	23,3	18,7
90	62	30	18	17	0	40,1	82,2	22,9	0,0
60	58	26	15	17	0	32,4	90,8	21,4	0,0
45	57	25	14	17	0	30,8	93,6	21,2	0,0
30	55	23	13	6	0	27,3	96,7	7,0	0,0
25	57	25	14	17	0	30,7	93,0	21,3	0,0
20	54	20	11	5	0	23,9	100,5	6,3	0,0
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 70 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	78	17	13	12	12	28,0	48,0	20,8	28,0
90	81	25	20	13	13	43,0	42,2	23,6	43,0
60	81	26	21	14	14	45,7	41,1	24,2	45,7
45	80	25	20	14	14	43,3	42,5	24,2	43,3
30	79	22	17	13	13	37,2	46,0	23,1	37,2
25	79	22	17	14	14	37,3	46,1	23,8	37,3
20	78	19	15	14	14	32,8	48,4	23,4	32,8
15	77	18	14	14	14	30,1	49,7	23,1	30,1
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, ohne H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	45	0	0	0	0	0,0	119,0	0,0	0,0
90	44	0	0	0	0	0,0	121,8	0,0	0,0
60	43	0	0	0	0	0,0	123,1	0,0	0,0
45	40	0	0	0	0	0,0	129,1	0,0	0,0
30	38	0	0	0	0	0,0	134,5	0,0	0,0
25	33	0	0	0	0	0,0	145,2	0,0	0,0
20	33	0	0	0	0	0,0	145,3	0,0	0,0
15	30	0	0	0	0	0,0	151,9	0,0	0,0
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 300 °C, 30 MPa, 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S HPA / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	76	32	25	13	12	53,7	51,4	21,3	20,3
90	73	33	24	13	0	52,6	57,7	21,5	0,0
60	68	30	21	18	0	44,5	68,4	27,2	0,0
45	65	29	19	20	0	41,5	74,9	28,1	0,0
30	66	33	22	16	0	47,2	74,3	22,7	0,0
25	64	31	20	16	0	43,7	77,8	22,6	0,0
20	63	30	19	17	0	40,7	79,7	22,6	0,0
15	60	28	17	17	0	36,1	85,8	22,2	0,0
0	0	0	0	0	0	0,0	214,4	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 20 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹
120	100	2	2	3,8	
90	100	2	2	3,7	
60	100	2	2	3,8	3,8
45	100	2	2	4,0	4,0
30	100	2	2	5,0	5,0
25	100	3	3	5,5	5,5
20	100	2	2	5,1	5,1
15	100	3	3	6,3	6,3

Triacetin in Essigsäure: Inconel-CSTR

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 48 g L⁻¹ Triacetin, 350 °C, 30 MPa, 20 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c HPA / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
90	100	31	31	8	67,4	0,0	15,4	17,6
60	100	37	37	7	81,6	0,0	17,7	15,5
45	100	40	40	6	88,0	0,0	19,7	13,4
30	100	42	42	5	93,3	0,0	22,9	10,7
25	100	43	43	4	94,8	0,0	23,7	9,7
20	100	45	45	4	99,0	0,0	26,2	8,6
15	100	44	44	0	97,6	0,0	31,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Essigsäure, 48 g L⁻¹ Triacetin, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹
120	100	31	31	10	68,2	23,7	21,6
90	100	35	35	9	76,3	25,3	19,9
60	100	38	38	6	84,6	27,9	14,2
45	100	41	41	6	91,7	31,0	12,6
30	100	41	41	4	91,6	34,1	9,4
25	100	43	43	3	94,8	36,8	7,1
20	100	42	42	3	93,9	36,9	7,6
15	100	42	42	0	92,5	43,3	0,0
0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0

Inconel[®]-CSTR: 100 % (g g⁻¹) Essigsäure, 48 g L⁻¹ Triacetin, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acetin / mmol L ⁻¹
120	23	4	1	2,2	169,0
90	21	4	1	1,7	174,1
60	21	4	1	1,8	174,3
45	23	4	1	1,9	170,0
30	22	3	1	1,5	171,2
25	22	0	0	0,0	171,6
20	22	0	0	0,0	173,1
15	22	0	0	0,0	171,7
0	0	0	0	0,0	212,6

Versuche zum Einfluss des Reaktormaterials / Korrosion / Abbau der Schwefelsäure

Edelstahl-CSTR: 10 % (g g⁻¹) Essigsäure, 10 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %
180	85	29	24
120	85	39	33
90	84	44	37
60	79	53	42
45	75	56	42
30	66	66	44
25	60	68	41

Edelstahl-CSTR: 30 % (g g⁻¹) Essigsäure, 10 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %
180	87	28	24
120	87	36	31
90	86	40	34
60	83	47	39
45	80	53	43
30	71	60	43
25	65	60	39
20	55	55	30

Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, 50 g L⁻¹ Glycerol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄

VWZ / s	U / %	S Acrolein / %	A Acrolein / %	S Acet-aldehyd / %	A Acet-aldehyd / %	S / MME %	c Glycerol / mmol L ⁻¹	c Acrolein / mmol L ⁻¹	c Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c MME / mmol L ⁻¹	c(T,p) Glycerol / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acrolein / mmol L ⁻¹	c(T,p) Acet-aldehyd / mmol L ⁻¹	c(T,p) MME / mmol L ⁻¹
30	56	45	25	5	3	15	241,4	136,6	15,3	44,1	103,3	58,4	6,6	18,9
90	78	34	26	9	7	12	118,3	143,5	38,4	48,9	50,6	61,4	16,4	20,9
60	76	39	30	7	6	12	132,3	160,3	30,3	49,7	56,6	68,6	13,0	21,3
45	72	44	32	6	5	13	151,6	171,5	25,1	51,1	64,9	73,4	10,7	21,9

*erst 30 s durch den Reaktor geleitet, dann Säure aufgefüllt, und nochmals durch den Reaktor geleitet (15, 30, 45 s)

Ergebnisse der Titration mit NaOH (bei 25°C 0,1 MPa): Edelstahl-CSTR: 50 % (g g⁻¹) Methanol, verschiedene Temperaturen, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

300 °C		320 °C		340 °C		350 °C		360 °C	
VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹
120	7,94	120	6,83	114,7	4,60	120	5,15	114,7	3,39
90	7,89	90	7,53	86	5,36	90	5,4	86	3,99
45	7,94	60	7,58	57,3	6,34	60	5,9	57,3	5,01
25	7,94	45	7,68	28,7	7,13	45	6	43	5,66
15	7,84	30	7,74	23,9	7,23	30	6,45	28,7	6,42
12	7,74	20	7,94	14,3	7,33	25	6,65	19,1	7,03
0	10,11	15	7,68	11,5	7,31	20	6,7	11,5	7,18
		12	7,63	9,6	7,38	15	6,9	0	10,04
		0	10,11	0	10,04	12	6,85		
						10	6,95		
						0	10,1		

Ergebnisse der Titration mit NaOH (bei 25°C 0,1 MPa): Edelstahl / Inconel®-CSTR: 100 % Wasser, 350°C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Edelstahl		Inconel	
VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹
120	5,90	180	7,70
90	6,25	120	8,38
60	6,95	90	9,00
45	7,25	60	9,18
30	7,90	45	9,55
25	8,10	30	9,65
20	8,40	25	9,50
15	8,7	20	9,60
12	8,85	0	10,18
0	9,95		

Ergebnisse der Titration mit NaOH (bei 25°C 0,1 MPa): Edelstahl-CSTR: 100 % Methanol, 350 °C, 30 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

100 % Methanol	
VWZ / s	c H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹
120	4,15
90	4,55
60	4,95
45	5,10
30	5,15
25	5,10
20	5,15
15	5,10
12	4,95
10	5,10
8	5,15
0	10,05

Anhang C: Ergebnisse Simulation

Ausschnitt der Rezeptur der Simulationmethode 2

Datei: Rezept_CSTR.rec Modell: VieleSubstanzenVieleRe Titel: Modell ohne Hydroxypropionaldehyd

Reaktoren
CSTR

Betriebsart: Anfangsmasse Reaktor: kg

Exitstrom: Eingabeart (Anteil..):

Tank:

Reaktorvorlage: Vorrat

Name: Zeit: Massenstr. [kg/s]: Anteil (Masse):

Temperatur:

Feedart: Stoffe:

Feed:

Kontrolle: ☐ Feed ☐ Temp.

Umschaltzeit:

Zeit	Massenstr. [kg/s]	Stoffe	Anteil (Masse)
0.0000e+00	2.4610e-04	Glycerindimethylet...	0.000e+00
2.0000e+03	1.9688e-04	Glycerinmethylether	0.000e+00
4.0000e+03	1.6407e-04	Acetaldehyd	0.000e+00
6.0000e+03	1.3125e-04	Formaldehyd	0.000e+00
8.0000e+03	9.8440e-05	Hydroxypropional...	0.000e+00
1.0000e+04	7.8752e-05	Säure	9.906e-04
1.2000e+04	6.5627e-05	SäureKaputt	0.000e+00
1.4000e+04	4.3751e-05	Acrolein	0.000e+00
1.6000e+04	3.2813e-05	Methanol	4.743e-01
1.8000e+04	2.1876e-05	Wasser	4.743e-01
2.0000e+04	1.6407e-05	Glycerin	5.032e-02
		NPAcrolein	0.000e+00
		NPAcetaldehyd	0.000e+00
		SäureLM	0.000e+00
		Rest	2.900e-07

Funktionscode für ODE-Systemschritt der Simulationmethode 1

Arguments 9

Glycerin variant

Saeure variant

Methanol variant

Wasser variant

Acrolein variant

Acetaldehyd variant

```

Glycerinmethylether      variant
Glycerindimethylether    variant
SaeureLM                  variant
//
// This was the declaration of the function:
// Relation of the model components
// to the arguments of this function, to which
// you refer by arg1, arg2, ..
// Now: reference to local variables (optional):
Glycerin = arg1
Saeure = arg2
Methanol = arg3
Wasser = arg4
Acrolein = arg5
Acetaldehyd = arg6
Glycerinmethylether = arg7
Glycerindimethylether = arg8
SaeureLM = arg9
// Calculations, recalculations,...
// Calculation of the derivatives:
tau = eval("Tau",0,0)
// Substanzen mit Ausgangskonzentration
dGlycerin = (getkp("c0Glycerin") - Glycerin)/tau
dSaeure = (getkp("c0Saeure") - Saeure)/tau
dMethanol = (getkp("c0Methanol") - Methanol)/tau
dWasser = (getkp("c0Wasser") - Wasser)/tau
//Substanzen mit c0=0
dAcrolein = -Acrolein/tau
dAcetaldehyd = -Acetaldehyd/tau
dGlycerinmethylether = -Glycerinmethylether/tau
dGlycerindimethylether = -Glycerindimethylether/tau
dSaeureLM = -SaeureLM/tau
//
// The end: return values:
//
result1 = dGlycerin
result2 = dSaeure
result3 = dMethanol
result4 = dWasser
result5 = dAcrolein
result6 = dAcetaldehyd
result7 = dGlycerinmethylether
result8 = dGlycerindimethylether
result9 = dSaeureLM
//
if (getkp("alg") == 1) {
dummy = setalg("Glycerin")
dummy = setalg("Saeure")
dummy = setalg("Methanol")
dummy = setalg("Wasser")
dummy = setalg("Acrolein")
dummy = setalg("Acetaldehyd")
dummy = setalg("Glycerinmethylether")
dummy = setalg("Glycerindimethylether")
dummy = setalg("SaeureLM")
}

```

Ergebnisse der Simulationen:

Modell 1: Reaktionsmodell ohne Hydroxypropionaldehyd
 Simulationsmethode 1: Batch-Reaktor + Reaktorverhalten aus PDE-System

Tabelle 9-1: mit *Presto Kinetics®* ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydratisierung in 50 % (g g⁻¹) Methanol (Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1).

	300 °C	320 °C	340 °C	350 °C	360 °C
k_1	0,8831	3,8273	6,0249	9,6793	12,3860
k_2	0,0002	0,0010	0,0006	0,0008	0,0016
k_3	0,1894	0,5550	0,9209	1,7641	2,2303
k_{-3}	0,8101	0,7575	0,7620	0,7622	0,4928
k_4	6,6145	106,7952	9,5730	29,0937	19,9837
k_{-4}	3,4903	19,6108	9,4356	10,2971	16,9181
k_5	5,3586E-05	1,0202E-04	2,6142E-06	5,0867E-03	4,0572E-03
k_6	4,4745E-02	4,4745E-02	4,4745E-02	3,9190E-02	8,1369E-03
k_{SR}	0,00009	0,001	0,0086	0,0044	0,013
k_8	0,02	0,024	0,008	0,0468	0,017
k_{-8}	0,68	0,666	0,3	0,6341	0,3

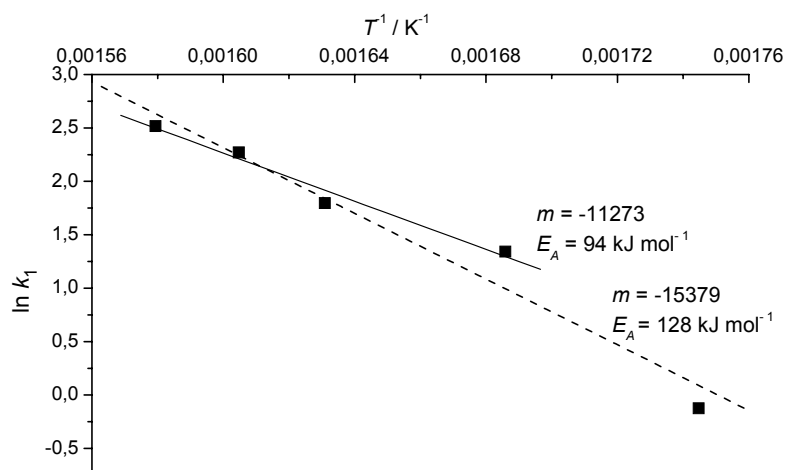


Abbildung 9-2: Arrhenius-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für k_1 (Bildung von Acrolein), Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 2.

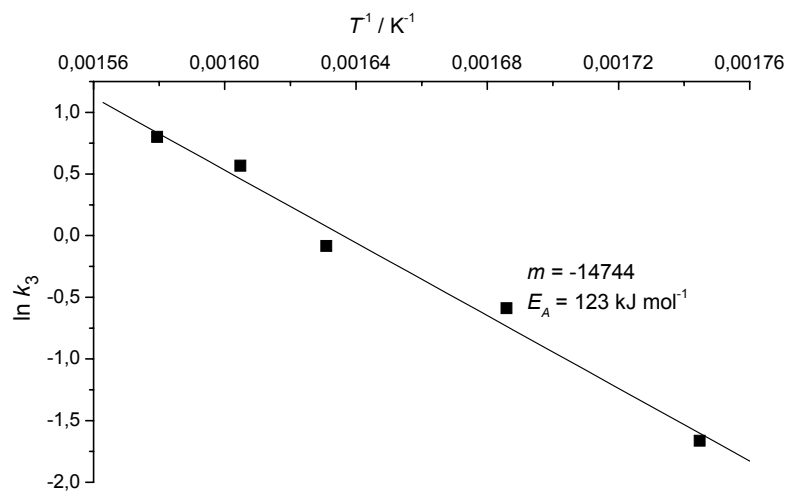


Abbildung 9-3: Arrhenius-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für k_3 (Bildung des Monomethylethers), Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

Ergebnisse der Simulationen der Messreihen in 50 % Methanol für verschiedene Temperaturen

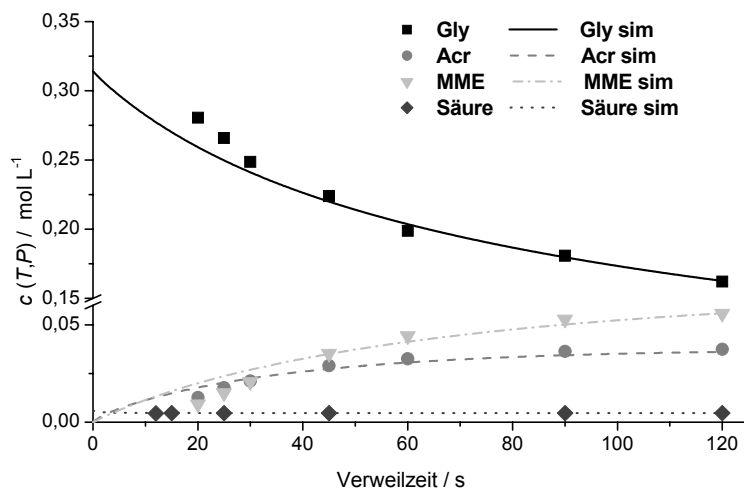


Abbildung 9-4: Simulation der Konzentrationsverläufe in 50 % (g g^{-1}) Methanol bei 300 °C, 30 MPa, Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

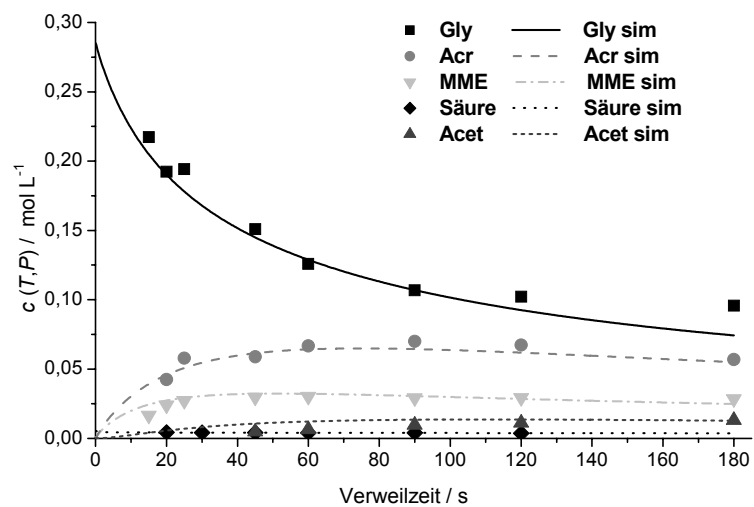


Abbildung 9-5: Simulation der Konzentrationsverläufe in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 320 °C, 30 MPa, Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

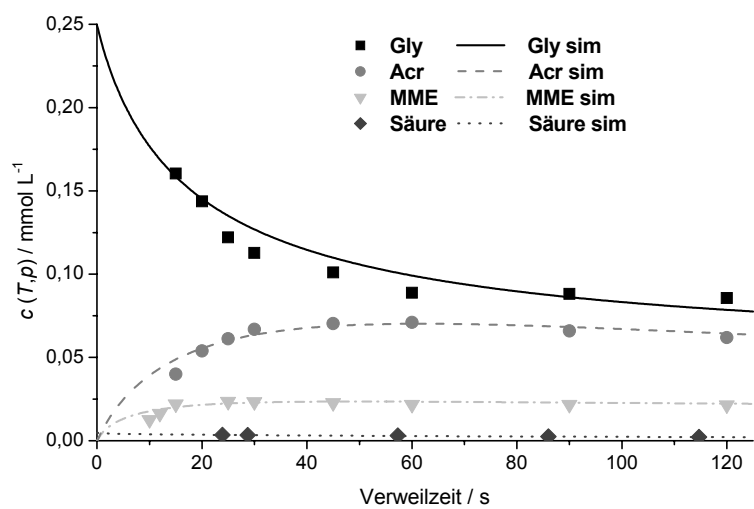


Abbildung 9-6: Simulation der Konzentrationsverläufe in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 340 °C, 30 MPa, Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

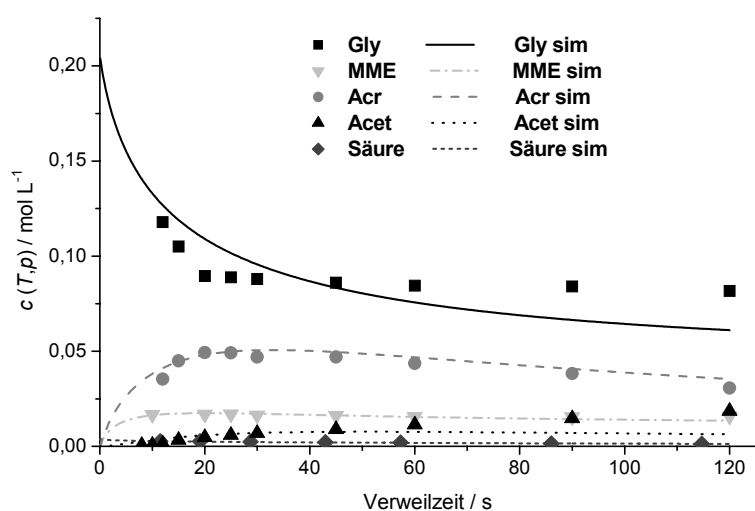


Abbildung 9-7: Simulation der Konzentrationsverläufe in 50 % (g g⁻¹) Methanol bei 360 °C, 30 MPa, Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1.

Tabelle 9-2: mit *Presto Kinetics*® ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydratisierung in 100 % Methanol (Reaktionsmodell 1, Simulationsmethode 1).

Geschwindigkeitskonstante / s ⁻¹	100 % Methanol 350 °C
k_1	3,5120
k_2	0,0016
k_3	4,3567
k_{-3}	0,5434
k_4	1007,7368
k_{-4}	151,8928
k_5	6,7551E-06
k_6	0,0447
k_8	1,3000
k_{-8}	5,5000
k_{SR}	4,3000E-03

Tabelle 9-3: mit *Presto Kinetics®* ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydratisierung in 50 % (g g⁻¹) Methanol (Reaktionsmodell 2, Simulationsmethode 1).

Geschwindigkeitskonstante / s ⁻¹	50 % (g g ⁻¹) Methanol 350 °C
k_1	9,8805
k_2	0,0153
k_3	1,5519
k_{-3}	0,7080
k_4	20,6846
k_{-4}	9,6390
k_5	0,0158
k_6	1,128E-04
k_7	74,4420
k_8	0,0480
k_{-8}	0,6560
k_{SR}	4,444E-03

Tabelle 9-4. Vergleich der Ergebnisse der Parameterschätzung mit den Simulationsmethoden 1 und 2.

Geschwindigkeitskonstante / s ⁻¹	Simulationsmethode 1 batch + ODE System	Simulationsmethode 2 CSTR + Rezeptur
k_1	9,6793	9,9821
k_2	8,163E-04	7,739E-04
k_3	1,7641	1,7203
k_{-3}	0,7626	0,7465
k_4	29,0931	69,3002
k_{-4}	10,2971	29,9341
k_5	0,0051	0,0068
k_6	0,0392	0,0358

Vanessa Simone Lehr
Frankensteiner Str. 20
D – 64297 Darmstadt
Vanessasimone@gmx.de

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 18.09.2008

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Vanessa Simone Lehr', written over a horizontal line.

Vanessa Simone Lehr

Vanessa Simone Lehr
Frankensteiner Str. 20
D – 64297 Darmstadt
Vanessasimone@gmx.de

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 18.09.2008

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Vanessa Simone Lehr', is written over a horizontal line.

Vanessa Simone Lehr

Lebenslauf

Dipl.-Ing. Vanessa Simone Lehr

Frankensteiner Str. 20

64297 Darmstadt

geb. am 07. August 1980

in Frankfurt am Main

ledig, keine Kinder

Beruflicher Werdegang

Technische Universität Darmstadt

05/2005 – 06/2008

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Studium

Technische Universität Darmstadt

04/2005 – 09/2008

Promotion: Fachrichtung Technische Chemie

Arbeitsgruppe: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in alternativen Lösemitteln unter Druck und hohen Temperaturen

10/1999 – 01/2005

Studium: Fachrichtung Chemie

Studienabschluss: Diplom-Ingenieurin Chemie

Diplomarbeit: Fachrichtung Technische Chemie

Arbeitsgruppe: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Über die Dehydratisierung von 1,2- und 1,3-Propandiol in nah- und überkritischem Wasser

03/2003 – 04/2003

Hauptvertiefung: Fachrichtung Technische Chemie

Partialoxidation von Phenol in nah- und überkritischem Wasser

Schulbildung

08/1990 – 06/1999

Main-Taunus-Schule, Hofheim

Schulabschluss: Abitur

08/1986 – 07/1990

Comenius Grundschule, Bremthal

Darmstadt, 18.09.2008



Anlage: Veröffentlichungsliste

Veröffentlichungen

L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel

Influence of salts on the dehydration of several biomass-derived polyols in sub- and supercritical water

Journal of Supercritical Fluids 38(1), 2006, 80-93.

V. S. Lehr, S. M. L. Kutschera, H. Vogel

Überkritische Fluide zur stofflichen Verwertung von Biomasse

Chemie Ingenieur Technik 78(9), 2006, 1189-1190.

V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel

Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water

Catalysis Today 121(1-2), 2007, 121-129.

Tagungsbeiträge

Posterpräsentationen

V. S. Lehr, S. M. L. Kutschera, H. Vogel

Überkritische Fluide zur stofflichen Verwertung von Biomasse

GVC / DECHEMA Jahrestagung, 26.-28. September 2006, Wiesbaden

V. Lehr, S. Kutschera, H. Vogel

Dehydration of several biomass-derived compounds in sub- and supercritical media

Green Solvents for processes, 8.-11. Oktober 2006, Friedrichshafen

L. Ott, V. Lehr, S. Kohl, M. Bicker, H. Vogel

Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water

CAFC 2005, 7th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals,
23.-27. Oktober 2005, Bingen/Mainz